DIE K-EMISSIONS- UND ABSORPTIONSSPEKTREN DER ELEMENTE KALIUM BIS KUPFER UND EINIGER IHRER OXYDE

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

V. HUGO SANNER

UPPSALA 1941
WRETMANS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG
36890

DIE K-EMISSIONS- UND ABSORPTIONSSPEKTREN DER ELEMENTE KALIUM BIS KUPFER UND EINIGER IHRER OXYDE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VON

V. HUGO SANNER

FIL. LIC., UPL.

MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT UPPSALA ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT. DIE VERTEIDIGUNG FINDET AM 1. MÄRZ 1941 UM 10 UHR VORMITTAGS IM HÖRSAAL DES PHYSIKALISCHEN INSTITUTS STATT

UPPSALA 1941

WRETMANS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG

36890

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

DIE K-EMISSIONS- UND ABSORPTIONSSPEKTREN DER ELEMENTE KALIUM BIS KUPFER UND EINIGER IHRER OXYDE

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

V. HUGO SANNER

UPPSALA 1941
WRETMANS BOKTRYCKERI AKTIEBOLAG
36890

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548913_0053

Vorwort.

Diese Untersuchung wurde am Physikalischen Institut der Universität Uppsala ausgeführt. Im Herbste 1937 wurde mir von Prof. Lindh vorgeschlagen, eine allgemeine Übersicht der K-Röntgen-Emissions- und Absorptionsspektren der Elemente der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems vorzunehmen. Nach vorbereitenden Untersuchungen mit einem Vakuumspektrographen wurde zu Beginn des Jahres 1939 ein Spektrograph für Konkavkristall konstruiert, mit welchem die Arbeit vom Herbst 1939 an fortgesetzt wurde.

Meinem Lehrer, Herrn Professor D:r Axel E. Lindh, will ich hiermit meinen allerbesten Dank sagen. Er hat mit seiner gefälligen Bereitwilligkeit, mir die nötige Apparatur zur Verfügung zu stellen, die ganze Arbeit überhaupt ermöglicht, und mit seinem fördernden Interesse die Arbeit sehr erleichtert.

Auch meinem früheren Lehrer, Herrn Professor D:r Manne Siegbahn, will ich für die erste Anleitung im Bereich der Physik herzlich danken.

Die Übersetzung der Abhandlung verdanke ich dem Herrn Dr. phil. R. W. Zeitler.

Allen meinen Kameraden am Institut bin ich für viele wertvolle Ratschläge und stimulierende Diskussionen über sowie physikalische als andere aktuelle Fragen vielen Dank schuldig.

Schliesslich danke ich meiner Frau, die mit ihrer Geduld und ihrem Verständnis zu dieser Arbeit mehr beigetragen hat, als ihr selbst bewusst ist.

Uppsala, im December 1940.

V. Hugo Sanner.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

I. Die Instrumentenausrüstung.

A. Der Vakuumspektrograph 11

B. Der Konkavkristallspektrograph 14

Der Spektrograph 14

Die Röntgenröhre 16

Der Kristallhalter 20

Der Filmhalter 22

Die Kristalle 22

Hochspannungsquelle und Plattenmaterial 25

II. Aufnahme und Messung der Platten.

Die Justierung 26

Einstellung für die Aufnahmen 27

Praxis der Aufnahmen 28

Die Absorptionsschichten 29

Berechnung der Wellenlängen 32

Die Referenzlinien 35

Die Messung der Spektrogramme 36

III. Ergebnisse.

Anmerkungen zu den Tabellen 38

Tabellen 41

Die Genauigkeit der Messungen 65

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Vergleichung der Primär- und Sekundärmethode 69

Übersicht der Verschiebungen 71

Die Absorptionskanten 74

Seite

Vergleichung der K_1-Kanten und der K-Emissionslinien . 79

Normale Energieniveauwerte 84

Die weissen Linien auf der Langwellenseite der K-Kante gewisser Oxyde 85

Die sekundäre Feinstruktur 87

Die Wellenlängen der K-Emissionslinien und der K-Kanten 92

Zusammenfassung 94

Litteraturverzeichnis 95

Einleitung.

Die K-Röntgenspektren der Elemente 19K bis 28Ni, die der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems angehören, sind zur Zeit von vielen Forschern untersucht worden. Schon die erste photographische Aufnahme von K-Emissionslinien, die 1913 von MOSELEY (*49*) ausgeführt wurde, umfasste die meisten dieser Elemente.

Unter den Wellenlängenmessungen dieser Emissionslinien, die seitdem veröffentlicht wurden, wollen wir einige erwähnen. 1922 wurden die Hauptlinien aller dieser Elemente von SIEGBAHN und DOLEJŠEK (*64*) mit einem Vakuumspektrographen gemessen. LANG (*36*) mass 1924 die Hauptlinien für Eisen bis Kupfer mit einem früher von SIEGBAHN bestimmten Wert von Cu $K\alpha_1 : \lambda = 1537.30$ X. E. als Normale. Ferner wurden die Emissionslinien für Chrom bis Nickel 1928 von ERIKSSON (*21*) und für Titan und Vanadium 1929 von v. FRIESEN (*22*) mit dem Tubusspektrometer gemessen. Die $K\alpha_{1,2}$-Dublette des Kupfers und Eisens ist besonders genau bestimmt worden, z. B. von SIEGBAHN (*62*) 1929, WENNERLÖF (*73*) 1930 und LARSSON (*38*) 1927. Alle wichtigeren K-Emissionslinien der Elemente Titan bis Kupfer wurden 1935 von BEARDEN och SHAW (*6*) mit dem Doppelkristallspektrometer mit sehr hohem Genauigkeitsgrad gemessen.

Übrige Untersuchungen von K-Emissionslinien während der letzten zehn Jahren haben sich meist mit dem Problem der Einwirkung chemischer Bindung auf die Struktur und Wellenlänge der Linien befasst. Schon 1927 untersuchte ORTNER (*52*) die $K\beta$-Gruppe der Elemente Kalium bis Vanadium, ohne dass er eine Änderung der Wellenlänge auf Grund chemischer Bindung finden konnte. Das gleiche gilt bei LUNDQUIST (*47*) 1925 für Kalium und bei TAZAKI (*69, 70*) 1933—34 für Kalium und Calcium. WETTERBLAD (*74*) zeigte 1928, dass $K\beta_5$ für die Elemente Calcium, Mangan und Chrom sich nach grösseren

Wellenlängen verschob, wenn Oxyde statt des reinen Elementes als Strahlungsquelle angewandt wurden. Eine umfassendere Untersuchung der $K\beta$-Gruppe wurde 1933 von Yoshida (*75*) für die Elemente Titan bis Kupfer ausgeführt. Für $K\beta_1$ konnte dieser Forscher keine Verschiebung aufweisen, aber für $K\beta_5$ fand er eine solche von + 0.8 X. E. für $Ti \rightarrow TiO_2$, + 1.1 X. E. für $Cr \rightarrow Cr_2O_3$ und + 0.4 X. E. für $Mn \rightarrow MnO$ — die beiden letzteren sind übrigens genau die gleichen Werte, die Wetterblad 1928 gefunden hatte. Ebensowenig konnte McDonald (*48*) 1936 eine Verschiebung der $K\beta_1$ -Linien für die Elemente Chrom bis Nickel entdecken. Die einzigen, denen (soweit Verfasser finden konnte) es gelang, Verschiebungen der Hauptlinien in diesem Bereich aufzuzeigen, sind Tanaka und Okuno (*51, 67, 68*) 1934—36. Sie untersuchten Titan bis Nickel und eine grosse Zahl von chemischen Verbindungen dieser Elemente. Es scheint doch, als ob ihre Werte nicht voll zuverlässig seien, da es sich zeigt, dass z.B. ihr Wellenlängenwert für Titan $K\alpha_{1,2}$ um nahezu 1 X.E. zu hoch ist.

Die K-Absorptionsgrenzen aller dieser Elemente mit Ausnahme des Kobalt wurden von Lindh (*40—42*) 1924—25 und 1930 gemessen. Ferner hat Chamberlain (*10*) 1925 die Grenzen für Titan bis Mangan bestimmt, Dolejšek und Pestrecov (*17*) 1929 die für Eisen bis Kupfer, Åse (*76*) 1929 die für Chrom bis Kupfer, und Lindsay samt Mitarbeitern (*34, 46*) 1928—30 die für Calcium bis Kupfer. Alle diese Untersuchungen wurden mit geringer Dispersion ausgeführt, weswegen die Absorptionsgrenzen als einfache, scharfe Kanten erschienen. Lindh konnte doch in seiner eben genannten Arbeit 1930 zeigen, dass die Absorptionsgrenze für Nickel und Kupfer aus zwei Kanten bestand. Spätere Untersuchungen haben erwiesen, dass die K-Absorptionsgrenze eine reiche Struktur hat. Barnes (*4*) machte 1933 sehr schöne Aufnahmen der Absorptionsgrenzen für Mangan bis Kupfer mit dem Doppelkristallspektrometer, die diese Struktur deutlich zeigen. Sie tritt auch für Nickel und Kupfer in den Arbeiten von Hayasi (*25, 26*) 1935—36 hervor und für Eisen in einer Arbeit von Aoyama und Fukoroi (*3*) 1940.

Lindh untersuchte in seinen oben genannten Arbeiten den Einfluss der chemischen Bindung auf die Wellenlängen der Absorptionsgrenzen. Ähnliche Untersuchungen wurden von

Coster (*11*) 1924 für die Elemente Titan bis Mangan ausgeführt. Mehrere der oben angeführten Arbeiten enthalten solche Untersuchungen.

Die Sekundärabsorption, die sog. *Kronig*sche Feinstruktur, wurde für diese Elemente zuerst von Lindsay und seinen Mitarbeitern (*34, 44—46*) 1926—31 und für Nickel und Kupfer von Lindh (*42*) 1930 untersucht. Später studierten Coster und seine Mitarbeiter (*12—16, 24, 65, 72*) 1929—39 diese Feinstruktur sehr eingehend. Mit dem Doppelkristallspektrometer nahmen Beeman und Friedman (*7*) 1939 die Feinstruktur in der unmittelbaren Nähe der K-Kante für die Elemente Eisen bis Kupfer auf.

Obwohl wir hier nur die wichtigsten der Untersuchungen aufzählen konnten, die den K-Röntgenspektren der Elemente Kalium bis Kupfer galten, so geht doch hervor, dass bis jetzt eine grosse Zahl solcher Untersuchungen ausgeführt worden ist. Es schien dennoch begründet, eine weitere Untersuchung dieser Elemente vorzunehmen, und zwar aus folgenden Ursachen:

1. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass Verschiebungen der Wellenlängen der Hauptlinien auf Grund chemischer Bindung sich bei diesen Elementen aufweisen lassen dürften, dass sie aber nicht grösser sind, als dass es sehr genauer Messungen bedarf, um eindeutige Ergebnisse zu erhalten.

2. Frühere Präzisionsmessungen der Linienwellenlängen sind in den meisten Fällen ausgeführt ohne Rücksicht auf solche eventuelle Verschiebungen, indem man nur selten angegeben hat, ob als Strahlungsquelle das reine Element oder eine chemische Verbindung diente, und indem man Primärstrahlung[1] anwandte, wobei die Gefahr besteht, dass das strahlende Element einer chemischen Verwandlung unterliegt.

3. Bei einer Vergleichung der Wellenlänge der Absorptionskante und der der Emissionslinien eines und desselben Elementes, unter Anwendung der Werte, die sich in den zur Zeit gebräuchlichen Wellenlängentabellen finden, entdeckt man eine ziemlich grosse Unsicherheit in ihrer relativen Lage zueinander, was vor allem Fehlern in den Wellenlängenwerten der Absorptionsgrenzen zuzuschreiben sein dürfte.

[1] Um ein Emissionsspektrum zu erregen, kann man ja entweder Kathodenstrahlen oder primäre Röntgenstrahlen verwenden. Wir wollen im Folgenden diese beiden Methoden als Primär- und Sekundärmethode bezeichnen.

4. Bei einer Untersuchung der Absorptionsgrenzen mit grosser Dispersion dürfte eine Reihe interessanter Einzelheiten im Grenzgebiete selbst hervortreten, da bereits ausgeführte Untersuchungen, vor allem mit dem Doppelkristallspektrometer, für einen Teil dieser Elemente gezeigt haben, dass es solche Einzelheiten gibt.

Die Absicht dieser Arbeit ist darum, genau zu untersuchen, inwieweit die Wellenlängen der Emissionslinien und Absorptionskanten von der chemischen Bindung beeinflusst werden; durch Vergleichung zwischen Primär- und Sekundärerregung klarzulegen, ob eine chemische Verwandlung bei Primärerregung zu erwarten ist; und eine genaue Messung der Absorptionsgrenzen und der eventuellen Struktur in ihrer Nähe auszuführen.

Die chemischen Verbindungen, die untersucht wurden, waren Oxyde, ausser in einigen Fällen, wo die Oxyde allzu instabil waren.

I. Die Instrumentenausrüstung.

Als diese Arbeit in Angriff genommen wurde, war ein Präzisions-Vakuumspektrograph der geeigneste Apparat, der dem Verfasser zur Verfügung stand. Auf Grund der Erfahrungen, die sich an diesem unter der Arbeit ergaben, wurde dann ein neuer Spektrograph für Konkavkristall konstruiert.

A. Der Vakuumspektrograph.

Es dürfte überflüssig sein, hier näher auf eine Beschreibung des angewandten Vakuumspektrographen einzugehen, da dieser schon früher bei mehreren Gelegenheiten im Einzelnen behandelt wurde. Wir verweisen z. B. auf SIEGBAHNS eigene Beschreibung in »Spektroskopie der Röntgenstrahlen» 2. Aufl. S. 114 ff. Eine neue Röntgenröhre des gewöhnlichen Kubentypus wurde eingesetzt. Die Elektroden waren auswechselbar, so dass man entweder Primär- oder Sekundärstrahlung erhalten konnte. Die Sekundärstrahlungskathode war ähnlich dem von ALEXANDER und FAESSLER (*1*) vorgeschlagenen Prinzip konstruiert. Siehe weiterhin S. 19.

Die Justierung des Spektrographen geschah in üblicher Weise. Wie bekannt, ist die Hauptschwierigkeit dabei, dass die reflektierende Kristalloberfläche mit der Drehungsachse des Konus zusammenfallen muss. Der Fehler in der Übereinstimmung muss kleiner bleiben als 0.001 mm. Diese Genauigkeit ist sehr schwer zu erreichen. LARSSON (*39*) half sich in seiner Abhandlung so, dass er mit der Justierung, die er hergestellt hatte, Cu $K\alpha_1$ in der ersten Ordnung mass und den erhaltenen Wert mit dem genauen Werte der Tubusmessung verglich. Aus dem Unterschied der Werte errechnete er den Fehler in der Kristalleinstellung, wonach dann alle anderen mit dieser Justierung erhaltenen Werte für diesen Fehler korrigiert wurden. Hier wurde

die gleiche Methode angewandt, doch mit einer Änderung insofern, als der Kristall justiert wurde, bis sich ein mit dem Tubusmessungswert für Cu $K\alpha_1$ übereinstimmender Wert bei der Aufnahme von α_1 in der ersten Ordnung mit der Umlegemethode ergab.

Eine gewisse Beschränkung der Genauigkeit bei Messungen mit dem Vakuumspektrographen macht sich dadurch geltend, dass der Kassettenkonus nicht um ganz genau die gleiche Achse wie der Kristallkonus rotiert. Der solcherart entstehende Fehler kann indes dadurch eliminiert werden, dass man zwei Bestimmungen des Reflexionswinkels vornimmt, wobei die Null-lagen der Kassette sich um 180° von einander unterscheiden. Wenn die Kristallfläche in der Drehachse des Kristallkonus justiert ist, ist, wie Larsson (*37*) gezeigt hat, der Mittelwert dieser beiden Bestimmungen von Exzentrizitätsfehlern frei. Die vorliegende Untersuchung beabsichtigt ja in erster Linie nicht eine »Absolutbestimmung» der Wellenlängen, sondern eine Vergleichung zweier sehr nahe beieinanderliegenden Wellenlängen, aufgenommen unter gleicher Kassetten- und Kristallstellung, weswegen die genannte 180°-Drehung der Kassette unterblieb.

Bei der oben beschriebenen Justierungsmethode liegt natürlich die Gefahr vor, dass der Spektrograph nur für eine einzige Wellenlänge, nämlich für die von Cu $K\alpha_1$, eingestellt ist. Zu Beginn wurden Doppelaufnahmen der Linien (Umlegemethode) gemacht. Diese Platten sind in der Tabelle mit einer blossen Nummer bezeichnet. Damit ein eventueller Exzentrizitätsfehler sich so wenig wie möglich geltend machen könnte, wurde doch bald die folgende Methode angewandt: nach der Exponierung der gesuchten Linie wurden Kassette und Kristall in eine solche Lage gedreht, dass Cu $K\alpha_1$ in der ersten Ordnung auf der Platte auf einen Abstand von 0.5—1 mm von der gesuchten Linie fiel. Dadurch wurde erreicht, dass der Drehwinkel um ein mehrfaches kleiner als bei der Umlegemethode wurde. Alle Linien sind demzufolge relativ zu Cu $K\alpha_{1,2}$ gemessen, während die Absorptionskanten auf gleiche Weise relativ zu W $L\alpha_2$ festgestellt wurden. Diese Platten sind mit S und einer Nummer bezeichnet.

Der Abstand zwischen Spalt und Kristall wurde als 187.153 mm gemessen und der Abstand zwischen Kristall und Platte als 187.150 mm. Der »Radius» des Spektrographen war also 187.15

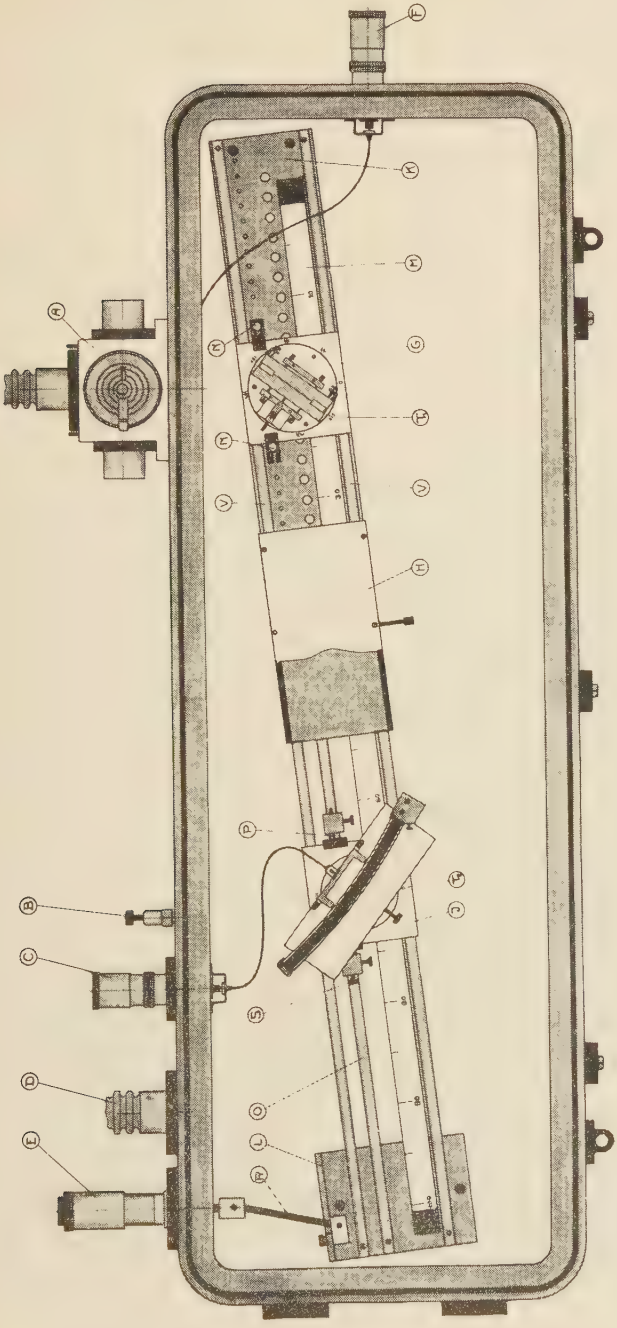

Fig. 1. Der Spektrograph ohne Deckel von oben gesehen.

mm. Die Spaltbreite war 0.05 mm. Zur Anwendung kam ein gewöhnlicher Kalkspatkristall 100, Professor LINDH gehörig, mit der Bezeichnung 1011′.

B. Der Konkavkristallspektrograph.

Der Spektrograph. Fig. 1 zeigt den Spektrographen von oben gesehen, während Fig. 2 eine Gesamtansicht der Spektrographenanordnungen gibt. Wie ersichtlich, hat der Spektrograph die Form eines Kastens mit den Aussenmassen 1200×400×160 mm. Das Material ist Schmiedeeisen. Boden und Deckel bestehen aus 20 mm dicker Masse, während die Wände ⊏-Profil mit einer oberen und unteren Dicke von 33 mm und

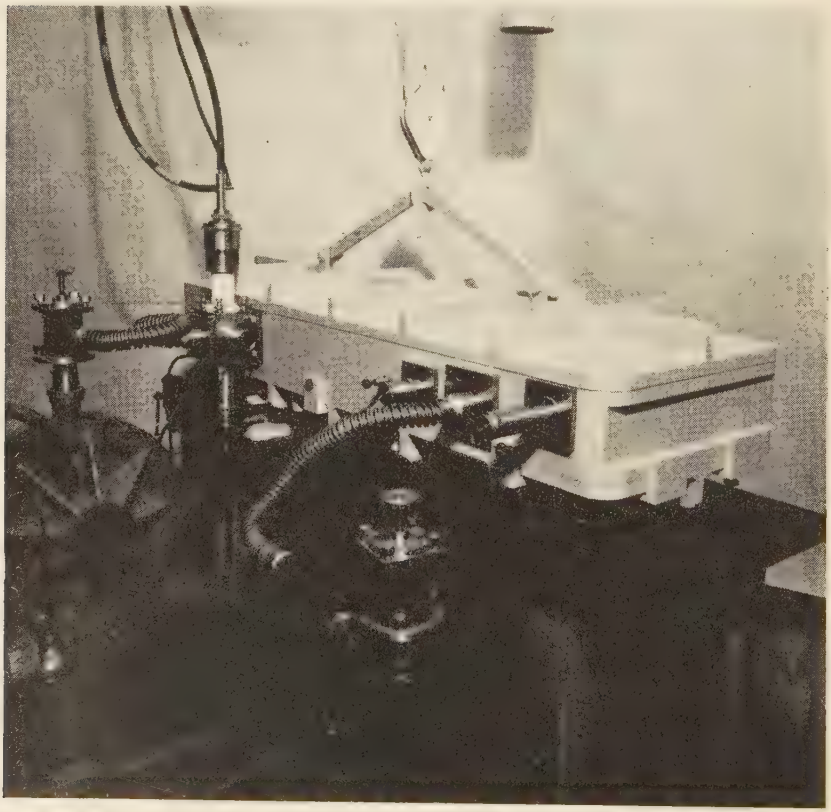

Fig. 2. Gesamtansicht der Spektrographenanordnungen.

einer Mitteldicke von 20 mm haben. Die Wände sind in den Ecken zusammengeschweisst und an Boden und Deckel sind sowohl Längs-als Querstreben aufgeschweisst zum Schutz gegen Deformation bei dem Druck, den sie aushalten müssen, wenn der Spektrograph evakuiert wird. Dieser Spektrographkasten ist von *Stål & Maskin A/B* in *Uppsala* geliefert.

In der Werkstatt des *Physikalischen Institutes*, wo alle übrigen Arbeiten ausgeführt wurden, sind Deckel und Boden wie auch die Ober- und Unterseite des Wandrahmens genau geebnet worden. In die Ober- und Unterseite des Rahmens wurden Spuren gefräst, wonach die Vakuumdichtung auf gewönliche Weise mit Gummischnüren geschah. Verschiedene Anordnungen

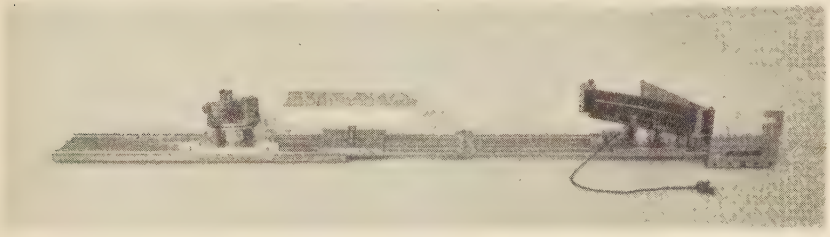

Fig. 3. Das Innere des Spektrographen.

halten den Rahmen am Boden fest und verhindern, dass die Wände vom Luftdruck nach innen gebogen werden.

An der einen Langseite des Rahmens sitzen fest: die Röntgenröhre A (Fig. 1), ein Nadelventil B, die Reguliervorrichtung der Photoblende C, der Anschluss der Molekularpumpe D und eine zweite Reguliervorrichtung E. An der einen kürzeren Seite befindet sich eine weitere Reguliervorrichtung F.

Das Innere, d. h. der eigentliche Spektrograph, ist für einen Kristallradius von 1 m konstruiert. Der Spektrograph, von dem Fig. 3 ein Bild gibt, besteht aus zwei runden Stahlschienen V, auf denen der Kristalltisch G, der Strahlungsschutz H und der Kassettentisch I angebracht sind. Die Stahlschienen sind auf zwei Messingplatten K und L aufmontiert, welche von 4 bzw. 2 Stahlkugeln getragen werden. In der Mitte werden die Schienen von einer weiteren Messingplatte (in Fig. 1 vom Strahlungsschutz H verdeckt) zusammengehalten, welche nicht auf dem Boden aufliegt. Auf einer Stahlskala M, die an den beiden Messing-

platten K und L befestigt ist, kann man die Lage des Kristalls und der Kassette ablesen. Der Kristalltisch wird an der Platte K von zwei Messingwinkeln mit den Schrauben N festgehalten, für die eine Reihe Löcher mit Gewinde in die Platte K für die verschiedenen Lagen des Kristalls angebracht sind. Der Kassettentisch ist an seinem Platz mit einer Schraube S und einem federnden Zapfen P befestigt, welche in zwei Messingstücken montiert sind, die längs einer dritten Stahlschiene O verschiebbar sind.

Unter der Platte K sitzt auf dem Boden des Kastens eine andere Messingplatte festgeschraubt, in welche Löcher, entsprechend den Löchern längs der Mitte von K, gebohrt sind. Eine Schraube wird durch eines der Löcher in K geschraubt, wobei die windungslose Spitze der Schraube in das entsprechende Loch der Platte unter K eingreift. Da der Spektrograph im übrigen nur auf Stahlkugeln ruht, lässt er sich um diese Schraube als Achse drehen. Durch die Wahl eines passenden Loches kann man diese Achse annäherungsweise mit der Drehachse des Kristalls zur Übereinstimmung bringen. Die Drehung geschieht mit Hilfe der Reguliervorrichtung E. Diese sowohl wie C und F sind mit einer Metallgewindehülse und einem Sylphonbalg ausgestattet, wie es im nächsten Abschnitt für die Elektroden bezeichnet ist. Die Bewegungen der Metallhülse werden durch eine Gelenkverbindung R zum Spektrographen überführt. Die Absicht mit dieser Anordnung war ursprünglich, den Spektrographen während einer Aufnahme drehen zu können, wenn man ein grösseres Spektralgebiet auf ein und derselben Platte aufnehmen wollte. Die Vorrichtung brauchte doch für diesen Zweck nicht angewandt zu werden, sondern diente nur dazu, den Spektrographen in einer bestimmten Lage zu fixieren.

Der Spektrograph wurde schräg auf dem Kastenboden placiert, damit der Abstand zwischen Röntgenröhre und Kristall so klein wie möglich werde.

Die Röntgenröhre. Fig. 4 zeigt einen Vertikal- und Fig. 5b einen Horizontalschnitt durch die Röntgenröhre mit den Elektroden. Die Röntgenröhre ist ein Messing-parallelepiped $100 \times 100 \times 73$ mm, woran eine 12 mm dicke Messingplatte festgelötet ist, so dass die Röhre rechtwinklig zu der Spektrographenwand eine

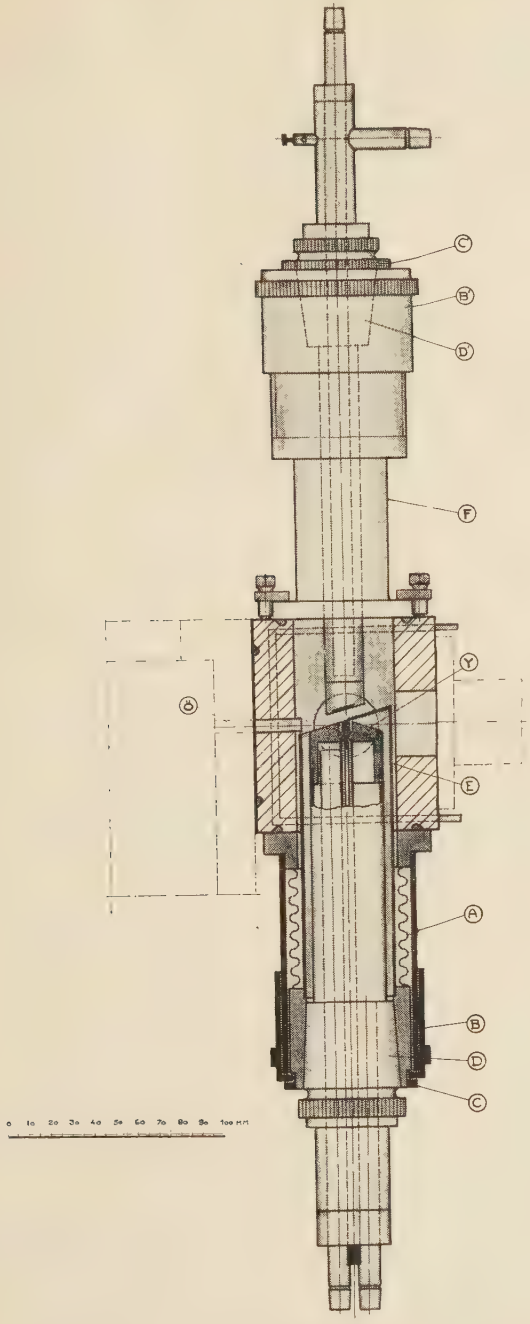

Fig. 4. Die Röntgenröhre mit den Elektroden für Sekundärstrahlung eingestellt.

Länge von 85 mm bekommt. Die Messingplatte ist 144 mm lang, und die Röntgenröhre wird an der Spektrographenwand mit vier kräftigen Schrauben in den Ecken der Platte festgeschraubt (siehe Fig. 2). Durch Einbohrungen in der Röntgenröhre werden von oben die Antikathode und von unten die Kathode eingeführt. An den Seiten der Röntgenröhre sind zwei

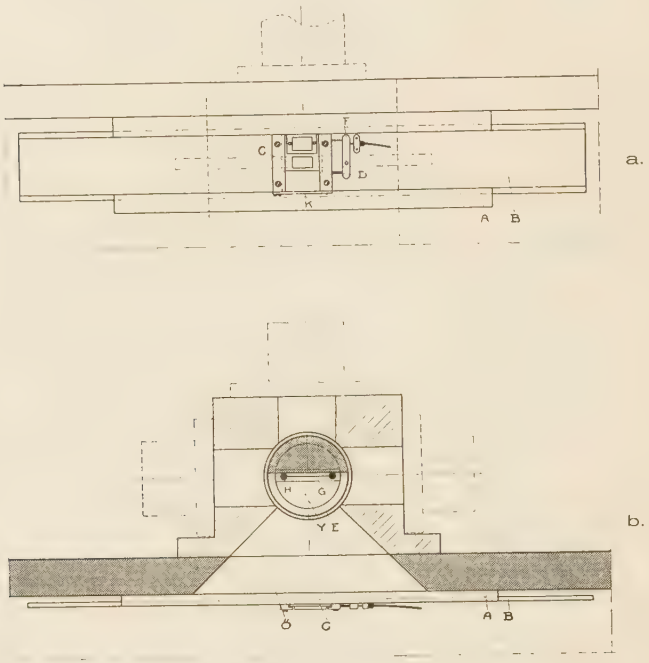

Fig. 5. Der Teil der Spektrographenwand, and dem die Röntgenröhre befestigt ist, a. von innen, b. im Querschnitt von oben gesehen.

Fenster und der Anschluss zur Vakuumpumpe. Durch die gegen den Spektrographen liegende Röhrenwand ist eine Öffnung ausgefräst, Ö in Fig. 4 und 5b, durch welche die Strahlung in den Spektrographen eintritt. Diese Öffnung hat eine Höhe von 6 mm und einen Öffnungswinkel von ungefähr 90°.

Die Elektroden sind konstruiert mit Rücksicht teils auf die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums eines reinen Elementes und seines Oxydes auf derselben Platte, teils mit Rücksicht darauf, dass man auch Primärstrahlung für die Aufnahme von Absorp-

tionsspektren erhalten kann. Die beiden Elektroden (Fig. 4) sind deshalb, mit Hilfe der Gewindehülsen B und B′ und der Sylphonbälge A, heb- und senkbar. C und C′ sind Stoppringe, die verhindern, dass der Luftdruck die Elektroden nach innen presst, wenn der Apparat evakuiert wird. Ferner lassen sich die beiden Elektroden um ihre Achsen drehen, da beide mit Konen D und D′ versehen sind. Diese sind auf gewöhnliche Weise mit Vakuumfett gedichtet. Alle anderen Dichtungen wurden mit Gummischnüren hergestellt.

Die Kathode, die sowohl als Glühkathode wie auch als Sekundärstrahler dienen soll, ist symmetrisch gebaut mit einem geraden Glühdraht längs der Mitte der Spitze (G in Fig. 5b). Der Draht sitzt in einer 6 mm breiten Rille an der Spitze der Kathode eingesenkt und wird von zwei kleinen Klammern H festgehalten, von denen die eine direkt an der Kathode festgeschraubt ist, während die andere an einem Leitungsstab aus Neusilber sitzt, der von der Kathode durch eine Quarzröhre isoliert ist. Die Spitze der Kathode ist von der Rille aus nach beiden Seiten abgeschrägt, so dass zwei Flächen Y entstehen, die Winkel von etwa 12° mit der Horizontalebene bilden. Diese Flächen dienen als Sekundärstrahlungsflächen. Die gleiche Anordnung kam im Vakuumspektrographen zur Anwendung, wenn auch mit nur einer Strahlungsfläche. Der Kathodenkern ist von einem dünnen Messingzylinder E umgeben, der mit einem Gewinde in dem Messingstück, in das der äussere Konus von D (Fig. 4) eingeschliffen ist, festsitzt. Auf der Oberseite ist der Zylinder teilweise mit einer Messingplatte bedeckt, so dass die gegen den Spektrographen gewendete Sekundärstrahlungsfläche und etwas mehr als die Hälfte der Rille, in der sich der Glühdraht befindet, frei bleiben. Der Zylinder E folgt also dem Kathodenkern bei Hebung und Senkung, aber nicht bei Drehung desselben. Er soll zwei Aufgaben dienen, nämlich teils die bedeckte Strahlungsfläche gegen Strahlung zu schützen, teils die Kathodenstrahlen auf der Antikathode zu fokussieren. Um die Kathode nebst dem Zylinder in die richtige Stellung zu dem Kristall zu bringen dessen Lage, wie wir später sehen werden, sich mit dem Glanzwinkel ändert, muss man die ganze Kathode von der Röntgenröhre frei machen und sie in die gewünschte Lage drehen.

Die Antikathode ist von der Röntgenröhre durch den Porzel-

lanisolator F isoliert. Die beiden Elektroden und die Röntgenröhre sind mit Kühlvorrichtungen versehen. Diese wie andere Einzelheiten dürften hinreichend deutlich aus den Abbildungen hervorgehen.

Da sowohl in der Röntgenröhre wie im Spektrographen Hochvakuum herrscht, braucht man sie nicht vakuumdicht voneinander abzuschliessen. Man muss doch den Film vor sichtbarem Licht schützen. Die Anordnung hierfür geht aus Fig. 5a und b hervor, die den Teil der Spektrographenwand zeigt, an dem die Röntgenröhre befestigt ist (a von innen und b im Querschnitt). An der Wand ist eine Platte A mit einer rechtwinkligen Öffnung, die ebenso gross ist wie die Öffnung in der Wand, befestigt. Eine zweite Platte B ist so auf die erste montiert, dass B seitlich verschoben werden kann. In B befindet sich ein Spalt von nur 10 mm Breite. Vor diesem sitzt eine kleine senkrecht verschiebbare Platte C mit zwei dem Spalt in B entsprechenden Öffnungen. Für C gibt es also zwei Lagen, unter denen eine Öffnung in C mitten vor den Spalt in B kommt. C wird in der oberen dieser Lagen durch einen Stift D festgehalten. Dieser Stift lässt sich durch die Hebelvorrichtung F, wie die Figur zeigt, hinausschieben, wobei C in eine niedrigere Lage gleitet, die durch die Sperre K fixiert ist. Der Hebel wird von aussen durch die Reguliervorrichtung F in Fig. 1 reguliert. Die Bewegungen werden durch einen gewöhnlichen Photoauslöser überführt. Die untere Öffnung der Platte C war gewöhnlich mit einen 1μ Al-folium bedeckt. Bei der Aufnahme der Absorptionskanten wurde die absorbierende Schicht vor der oberen Öffnung in C mit Hilfe eines kleinen Rahmens befestigt. Durch die Reguliervorrichtung F liess sich dann die Absorptionsschicht, ohne dass es nötig war Luft in den Spektrographen einzulassen, in den Weg der Strahlung bringen.

Der Kristallhalter. Fig. 6a und b zeigt zwei Schnitte des Kristallhalters und des Kristalltisches. Das Prinzip dieses Kristallhalters stammt von HAGLUND (noch nicht publiziert). Es unterscheidet sich von dem von SANDSTRÖM (59) beschriebenen dadurch, dass der eine Stahlblock A völlig frei von festen Verbindungen mit den übrigen Teilen des Halters steht. A wird gegen den zweiten Stahlblock B von einer ein wenig federnden Stahlscheibe C gepresst, die gegen A mit zwei kleinen Stiften D

drückt, welche über einander in der Mitte der Scheibe C liegen, und mit zwei Schrauben E, die mit dem Block B in Verbindung stehen. Der Halter wird am Kristalltisch von vier Schrauben F festgehalten, die um eine Bodenplatte G greifen, welche im Block B festgeschraubt ist. Bei dieser Konstruktion ist A keinerlei Beanspruchungen ausgesetzt, durch welche Spannungen im

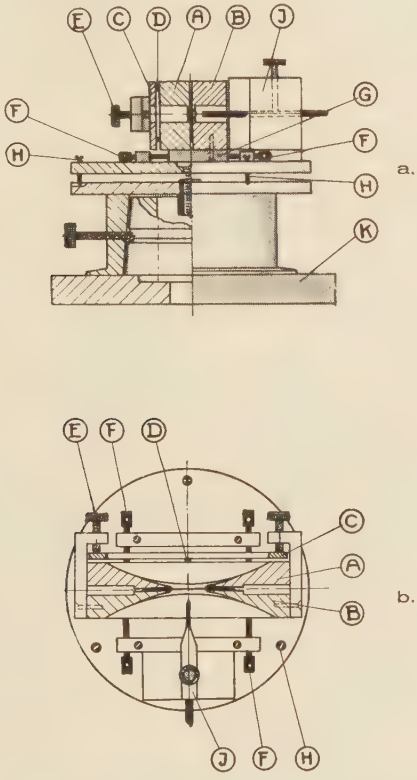

Fig. 6. Der Kristallhalter und der Kristalltisch, a. von der Seite, b. von oben gesehen.

Kristall entstehen könnten. Die Öffnung für den Kristall ist 3×12 mm. Die Höhe und Neigung des Kristalltisches lässt sich mit drei Schrauben H auf gewöhnliche Weise einstellen. I ist eine Blende, die das Strahlenbündel begrenzt. Der Kristalltisch ist auf einem äusseren Konus, den Fig. 6a zeigt, so aufmontiert, dass der Kristall drehbar ist. Der innere Konus sitzt auf der Basisplatte K fest, welche längs den Stahlschienen V in Fig. 1 gleitet.

Der Filmhalter. Die Konstruktion des Filmhalters geht aus Fig. 1, 3 und 7 hervor. Letztere zeigt den Halter im Querschnitt von der Seite gesehen. Der Film wird zwischen der Vorderseite B und einem Stahlband C gepresst. Die Öffnung in B ist 6 mm. Zwei auswechselbare Blenden A in Fig. 7 mit 3 bzw. 4 mm Öffnung lassen sich von aussen in der Richtung nach oben oder unten verschieben, so dass man mit der ersteren zwei über einander liegende Spektra auf derselben Platte erhalten kann, während die letztere zwei einander teilweise deckende Spektra

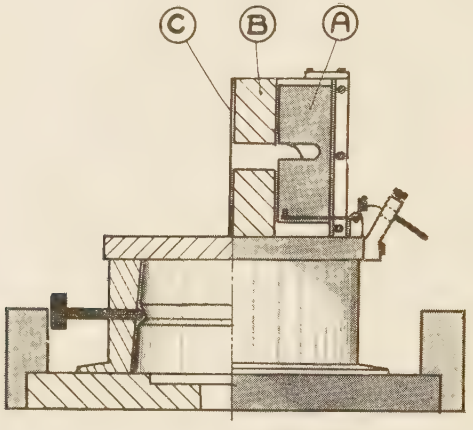

Fig. 7. Der Filmhalter von der Seite gesehen.

ergibt. Die erste der beiden Blenden wurde bei der Aufnahme von Linienverschiebungen angewandt, die zweite bei der von Absorptionsspektren. Die Regulierung der Blende geschieht mit der Vorrichtung C in Fig. 1. Die Kassette hat einen Radius von 500.0 mm. Damit man den Film entsprechend dem Rowlandskreis anbringen kann, ist der Halter auf einem Konus auf gleiche Weise wie der Kristalltisch montiert.

Die Kristalle. Bei Anwendung des Konkavkristalls nach der *Johann*methode darf der Glanzwinkel nicht zu klein sein, da sich bei kleinem Winkel ein Fokussierungsfehler allzu sehr geltend macht. Es dürfte nicht zweckmässig sein, kleinere Winkel als ungefähr 25° anzuwenden. Da eine der Hauptaufgaben dieser

Arbeit war, Absorptionskanten zu untersuchen, mussten die Aufnahmen in der ersten Ordnung gemacht werden. Es galt also, einen Kristall mit so kleiner Gitterkonstante zu finden, dass der Glanzwinkel der untersuchten Wellenlängen grösser als 25° wurde. Zwei von INGELSTAM (*30*) untersuchte Kristalle erfüllten diese Bedingungen, nämlich Quarz 0001 und Topas 101. Der genannte Verfasser hat approximativ das Verhältnis der Intensitäten dieser beiden Kristalle gemessen. Er findet die in Tab. 1 angeführten Werte.

Tab. 1.

Kristall	Intensitätszahl	
	1. Ordnung	2. Ordnung
Quarz 0001	0.7	1.0
Topas 101	9.8	1

Wie sich zeigt, ist der Topas in der 1. Ordnung etwa 14mal so lichtstark wie der Quarz 0001. Weiterhin ist die erste Ordnung des Topas 10mal so stark wie die andere, was für die Aufnahme von Absorptionsspektren sehr vorteilhaft ist, da man eine relativ hohe Spannung anwenden kann, ohne dass das kontinuierliche Spektrum der zweiten Ordnung störend wirkt. Der fragliche Kristall dürfte doch etwas lichtschwächer als ein gewöhnlicher Kalkspatkristall sein. Der Quarz 0001 ist nicht besonders günstig, da das Reflexionsvermögen gering und ausserdem in der zweiten Ordnung grösser als in der ersten ist.

Der Gitterkonstante des Quarz 0001 wurde von ELG (*19*) bestimmt. Er fand $d_1 = 1797.796, d_2 = 1797.853, \ldots d_\infty = 1797.872$ X. E. Für den Topas 101 gibt es keine spektroskopische Bestimmung der Gitterkonstante. Doch hat ELG (*20*) die Gitterkonstante des Topas parallel zur Spaltfläche als $d_\infty = 4186.97$ X. E. ermittelt. Die Gitterkonstante des Topas 101 lässt sich danach mit Hilfe kristallographischer Angaben ziemlich genau errechnen. Die Struktur des Topaskristalls ist ausführlich von ALSTON und WEST (*2*) analysiert; sie geben das Achsenverhältnis a : b : c als 0.52854 : 1 : 0.95395 an. Wir erhalten danach $c = 2d =$

$= 8374.0$ X. E. und $a = 4639.5$ X. E. Da die 101-Ebene, kristallographisch gesehen, mit 303 zu bezeichnen ist, erhalten wir

$$3d_{101} = \frac{ac}{\sqrt{a^2 + c^2}} = 4058.3$$

$$d_{101} = 1352.8 \; X. \; E.$$

Aus den oben genannten Gründen wurde der Topas 101 für möglichst viele Aufnahmen angewandt, während die Arbeit mit dem Quarz 0001 auf das mindestmögliche eingeschränkt wurde. Ausser diesen beiden Kristallen wurde gewöhnlicher Kalkspat 100 ($d_1 = 3029.04$ X. E.) benutzt. Tab. 2 gibt eine Übersicht über die Anwendung der verschiedenen Kristalle und ihre Radien.

Tab. 2.

Kristall	Untersuchte Elemente	Radius in mm
Topas 101	29 Cu — 23 V	1040
Quarz 0001	23 V — 20 Ca	991
Kalkspat 100	22 Ti — 19 K	991

Da die Gitterkonstante des Topas 101 aus kristallographischen Angaben errechnet wurde, ist nichts über die Gitterkonstante der einzelnen Ordnungen bekannt. Alle Aufnahmen mit Topas wurden darum nur in der ersten Ordnung vorgenommen.

Die Kristallebenen, die in Topas und Quarz zur Anwendung kamen, bilden nun keine natürlichen Spaltflächen. Die Kristalle, die von *Steeg & Reuter, Bad Homburg,* stammten, waren deswegen geschliffen und poliert. Hirsch und DuMond (*28*) fanden, dass man bei Benutzung polierter Kristalle unnatürliche oder sogar doppelte Linien auf Grund gewisser Oberflächeneffekte erhalten kann. Solche Erscheinungen liessen sich jedoch bei den vom Verfasser benutzten Kristallen nicht wahrnehmen. Versuche, einen Topaskristall in 40 % Fluorwasserstoff unter 50 Stunden zu ätzen, ergaben keinerlei Änderung im Aussehen oder der Intensität der Linien.

Da die Gitterkonstanten des Topas und Quarz klein sind und der Radius so verhältnismässig gross wie 1 m ist, erhält man

eine sehr grosse Dispersion. Die Anzahl X. E. per mm für die angewandten Kristalle und ihre Radien, berechnet mit Rücksicht auf verschiedene Wellenlängen, ist in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3.

Kristall	Topas 101 Radius 1040 mm			Quarz 0001 Radius 991 mm			Kalkspat 100 Radius 991 mm		
λ X. E.	1300	1800	2300	1900	2500	3100	2500	3300	4100
X. E./mm	2.3	1.9	1.4	3.1	2.6	1.8	5.6	5.1	4.5

Hochspannungsquelle und Plattenmaterial. Die Hochspannung wurde von einem Gleichrichtungsaggregat in Greinacherschaltung erhalten. Eine höhere Spannung als ungefähr 20 kV liess sich mit diesem Aggregat nicht erzielen; dafür konnte man ihm aber eine grosse Stromstärke entnehmen. Das Aggregat ist also zur Aufnahme von Absorptionsspektren gut geeignet, schränkt aber die Möglichkeit ein, Linien höherer Ordnung als Referenzen zu benutzen.

Zur Evakuierung dienten zwei Molekularpumpen *Siegbahn*scher Konstruktion.

Bei der Arbeit mit dem Vakuumspektrographen wurden *Agfa* Kontrast- und *Imperial* Eclipse-Platten angewandt. Letztere arbeiten etwa dreimal so schnell als die Kontrastplatten, sind aber weicher und grobkörniger. Für die Aufnahmen mit dem Konkavkristallspektrographen wurde ein einseitig gegossener *Agfa* Laue-Röntgenfilm benutzt. Der Lauefilm ist noch etwas empfindlicher als Eclipse in diesem Bereich, aber ist ebenfalls grobkörnig und weich. Bei der grossen Dispersion, die wir anwendeten, spielt doch die Grobkörnigkeit keine grössere Rolle. Die Filme haben eine Dicke von 0.25 mm, weshalb sie sehr kräftig sind und keine Gefahr vorliegen dürfte, dass sie sich beim Einspannen in den Filmhalter werfen könnten. Alle Platten und Filme wurden mit einem gewöhnlichen Methol-Hydrochinon-Entwickler entwickelt.

II. Aufnahme und Messung der Platten.

Die Justierung. Die Justierung des Vakuumspektrographen haben wir bereits auf S. 11 besprochen.

Die Justierung eines Spektrographen für Konkavkristall ist ausführlich von SANDSTRÖM (*59*) und INGELSTAM (*29*) beschrieben, weswegen wir uns hier kurz fassen können. Nachdem der Kristall in dem Kristallhalter eingespannt worden ist, und man auf optischem Weg kontrolliert hat, dass er gute Abbildungen ohne »Geister» ergibt, wobei man auch eine Schätzung des Kristallradius erhält, setzt man den Kristallhalter auf seinen Platz im Spektrographen. Danach wird die Kristallöffnung in dieselbe Höhe wie die Mitte des Filmhalters eingestellt, was sich leicht mit Hilfe des ebenen Spektrographbodens tun lässt. Ferner stellt man die reflektierende Kristallfläche in die Drehachse des Kristallkonus und senkrecht zu der Ebene durch die Mitte der Kristallöffnung und des Filmhalters ein. Endlich wird der Brennfleck auf eine solche Höhe eingestellt, dass die Linien in rechter Höhe auf den Film kommen.

Beide Elektroden sind ja verschiebbar, so dass man sowohl Primär- als Sekundärstrahlung erhalten kann. Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren bedient man sich natürlich der Primärstrahlung, während die Referenzlinien im allgemeinen mit Sekundärstrahlung aufgenommen wurden. Es ist dabei wichtig, dass die beiden Brennflecke auf dieselbe Höhe gerichtet werden können. Auf Probeplatten wurden deshalb teils primär und teils sekundär erregte Linien aufgenommen, und jene Lagen der Elektroden, für welche sich die richtige Höhe bei beiden Linien ergab, wurden markiert. Kennt man die Anzahl Drehungen, um welche die Elektroden zwischen diesen beiden Lagen verschoben werden müssen, so kann man die Elektroden genau für die gewünschte Erregungsweise einstellen.

Durch Aufnahme auf schräg gestellte Platten wird zuletzt der Radius des Kristalls bis auf etwa 1 mm bestimmt. Durch Lochkameraaufnahme wurde kontrolliert, dass die Brennflecke die gewünschte Form hatten, länglich und mit geringer Höhe. Natürlich wird die Abgrenzung des »sekundären Brennflecks» nicht so scharf, aber da die strahlende Fläche einen Winkel von nur 12° mit der Ebene senkrecht zur Achse der Elektroden bildet, bleibt die Höhe doch ziemlich gering.

Einstellung für die Aufnahmen. Mit der hier benutzten Spektrographenanordnung muss die Richtung des gegen den Kristall reflektierten Strahls im Verhältnis zum Spektrographen immer die gleiche bleiben. Der Kristall muss deshalb so gedreht werden, dass der Reflektionswinkel den durch das Braggsche Gesetz bestimmten Wert erhält. Der Drehungswinkel wird auf der Skala T_1 (Fig. 1) bis auf etwa 0.1° genau abgelesen. Die Richtung des gegen den Kristall einfallenden Strahls wird hierdurch bestimmt, und der Kristalltisch wird längs dem Lineale verschoben, so dass die Mitte des Brennflecks in diese Richtung zu liegen kommt. Der Teilstrich des Lineals, auf den der Kristalltisch zu diesem Zweck eingestellt werden soll, lässt sich aus den geometrischen Verhältnissen des Spektrographen errechnen.

Um zu kontrollieren, ob die Spektrographengrössen, die zur Berechnung dieser Einstellung gemessen wurden, richtig waren, wurde eine empirische Bestimmung der Einstellung für je 5° auf folgende Weise vorgenommen. In der Mitte der Kassette wurde ein schmaler Spalt angebracht, der so beleuchtet wurde, dass ein Lichtbündel auf die Mitte des Kristalls fiel. Der Kristall, der für einen bestimmten Winkel eingestellt war, wurde danach längs dem Lineale verschoben, bis das gegen den Kristall reflektierte Bündel mitten auf die Strahlungsfläche der Elektrode fiel. Gleichzeitig liess sich die Lage jener Strahlungsöffnung, die in der Spektrographenwand angebracht war, bestimmen. Bei der gleichen Gelegenheit wurde ferner die Null-lage der Skala T_1 festgelegt durch Bestimmung jener Lage des Kristalls, unter welcher der Strahl zur Mitte der Kassette reflektiert wurde.

Nachdem die Lage des Kristalls fixiert war, wurde der Kassettentisch auf jenen Teilstrich des Lineals eingestellt, für welchen, da der Kristallradius bekannt war, errechnet war, dass sich auf

ihm die grösste Schärfe ergeben würde. Schliesslich wird die Kassette um ihren Konus gedreht, so dass sie mit dem Rowlandskreis zusammenfällt. Diese Drehung wird auf der Skala T_2 (Fig. 1) abgelesen. Die Nullage dieser Skala wurde einfach so bestimmt, dass die Kassette so weit gedreht wurde bis zwei Punkte des Kassettenkreises, beide gleich weit von der Drehachse des Konus entfernt, auf den gleichen Abstand von der Mitte des Kristalls fielen.

Praxis der Aufnahmen. Bei der Bestimmung der Verschiebung einer Linie, die sich mit dem reinen Element und seinem Oxyd als Strahlungsquelle ergab, kam immer Sekundärstrahlung zur Anwendung. Die beiden Substanzen wurden in feinpulverisiertem Zustand auf je eine Sekundärstrahlungsfläche eingerieben; die Kupferflächen waren zuvor reingefeilt und mit einem Messer leicht geritzt worden. Als die $K\beta_1$-Linie aufgenommen werden sollte, musste ausserdem eine geringe Menge eines anderen passenden Elementes auf die beiden Flächen eingerieben werden, damit eine geeignete Referenzlinie erhalten wurde, die zusammen mit der $K\beta_1$-Linie des zu untersuchenden reinen Elementes zur Bestimmung der Dispersion diente. Mit Hilfe dieser Linie liess sich auch kontrollieren, dass keine Verschiebung der Linien aus äusseren Gründen eingetreten war. Bei der Aufnahme der $K\alpha_{1,2}$-Dublette wurde in der Regel keine Referenzlinie mitexponiert, sondern die Dispersion wurde aus dem Dublettenabstand des reinen Elementes ermittelt. Eine Kontrolle, dass nicht irgendwelche Verschiebungen aus anderen Ursachen als denen der chemischen Bindung stattgefunden haben, hatte man also in diesem Falle nicht, aber da in allen den Fällen, wo eine solche Verschiebung sich hätte kontrollieren lassen, keine einzige wahrzunehmen war, so scheint es äusserst unwahrscheinlich, dass eine solche in den übrigen Fällen entstanden sei. Die Gefahr dafür muss ja auch bei der angewandten Methode sehr gering sein

Die Aufnahme der Linien wurde nämlich in der Weise gemacht, dass, nachdem das Spektrum z. B. des reinen Elementes exponiert war, der Sekundärstrahler um 180° um seine Achse gedreht und die Lage der Photoblende geändert wurde, so dass das Spektrum des Oxyds, das danach aufgenommen wurde, auf dem Film gleich oberhalb dem des reinen Elementes zu fallen kam. Der

Abstand zwischen den beiden Spektren wurde auf ein paar Zehntel mm abgepasst. Wie aus der vorhergehenden Beschreibung des Apparates hervorgeht, liessen sich diese Veränderungen vornehmen, ohne dass man Luft in den Spektrographen einzulassen brauchte.

Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren mussten zwei Referenzlinien eingelegt werden. Diese wurden im allgemeinen erst mit Sekundärstrahlung exponiert, worauf die beiden Elektroden in die Primärstrahlungslage herunter verschoben und um 180° um ihre Achsen gedreht wurden. Die Absorptionsschicht wurde vor der Strahlungsöffnung in der Spektrographenwand angebracht und die Photoblende wurde geändert. Auch diese Umstellungen konnten im Vakuum vorgenommen werden.

Bei der Aufnahme einer Linie mit dem Konkavkristall und unter Sekundärstrahlung kam eine Spannung von 20 kV und eine Stromstärke von 25—30 mA zur Anwendung. Die Belichtungszeit war dabei 20 Minuten — 4 Stunden, letztere für die Aufnahme von $K\beta_1$ mit dem Quarz 0001. Für die Absorptionskanten wurde eine Spannung nicht ganz doppelt so hoch wie die Zündspannung und eine Stromstärke von 30—60 mA angewandt. Dabei war die Exponierungszeit: mit dem Topas 101 2—4 Stunden, mit dem Quarz 0001 12—20 Stunden und mit dem Kalkspat 100 2—3 Stunden.

Gewöhnlich wurde ein Glühdraht aus Wolfram und eine Wolframplatte auf der Antikathode angewandt. Für die Aufnahme des Nickel-spektrums wurde doch eine Lackspirale und eine Molybdänplatte benutzt.

Die Absorptionsschichten. Will man gute Absorptionskanten erhalten, müssen die Absorptionsschichten gleichmässig und von der rechten Dicke sein. Die passende Dicke lässt sich natürlich experimentell feststellen, aber da hierzu eine Menge zeitraubender Arbeit nötig ist, ist es besser, die Dicke, wie SANDSTRÖM (57) vorgeschlagen hat, unter der Voraussetzung zu berechnen, dass man das beste Resultat dann erhält, wenn die Differenz zwischen den Intensitäten auf beiden Seiten der Kante so gross wie möglich ist. Die praktischen Resultate scheinen darauf zu deuten, dass diese Voraussetzung richtig ist. Wenn wir diese Differenz mit s bezeichnen, die gegen die Schicht einfallende Intensität mit J_0,

die Dicke der Schicht mit d und die Absorptionskoeffizienten der Lang- bzw. der Kurzwellenseite der Kante mit μ_1 und μ_2, so ist nach dem Passieren der Strahlung durch die Schicht

$$s = J_0 \cdot (e^{-\mu_1 d} - e^{-\mu_2 d}).$$

Suchen wir das Maximum für s, finden wir, dass es eintrifft für

$$d = \frac{ln\ \mu_2 - ln\ \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}. \qquad (1)$$

Nun lässt sich μ_1 und μ_2 aus der *Jönsson*schen (*33*) Formel berechnen, denn nach dieser ist

$$[\mu_e \cdot L]_K = \left[\frac{\mu}{\varrho}\right]_K \cdot \frac{A}{N}$$

wobei L die Loschmidtsche Zahl ist, μ_e die Absorption für ein Elektron, μ der gewöhnliche Absorptionskoefficient, ϱ die Dichtigkeit des Absorbators, A dessen Atomgewicht und N seine Atomnummer. Diese Formel gilt für den K-Ast der Absorptionskurve. μ_1 soll aber für den L_1-Ast unmittelbar vor der K-Kante gelten. Um $\left[\frac{\mu}{\varrho}\right]_{L_1}$ zu erhalten, haben wir nach Jönsson $\left[\frac{\mu}{\varrho}\right]_K$ durch $\frac{E_K}{E_{L_1}}$ zu dividieren, wobei E_K und E_{L_1} die Werte der K- und L_1-Energieniveaus bedeuten. Wir erhalten also

$$\mu_1 = \frac{\varrho \cdot N}{A} [\mu_e \cdot L]_K$$

$$\mu_2 = \frac{\varrho \cdot N}{A} \cdot [\mu_e \cdot L]_K \cdot \frac{E_{L_1}}{E_K}.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung (1) ein, erhält man

$$d = -\frac{A\ E_K}{\varrho \cdot N \cdot [\mu_e \cdot L]_K} \cdot \frac{lnE_K - lnE_{L_1}}{E_K - E_{L_1}}. \qquad (2)$$

Den Wert für $[\mu_e \cdot L]_K$ entnimmt man aus den *Jönsson*schen Tabellen, die den Zusammenhang zwischen diesem Wert und

$N\lambda$ angeben. In der Tab. 4 sind die aus dieser Formel (2) berechneten Dicken (d_{ber}) für die untersuchten Elemente zusammengestellt, ebenso wie die experimentell geschätzte Dicke der angewandten Schichten (d_{exp}) in μ.

Tab. 4.

Abs. Substanz	d_{ber}	d_{exp}	Abs. Substanz	d_{ber}	d_{exp}	Abs. Substanz	d_{ber}	d_{exp}
K	23	30?	Cr	6.2	7	Fe_2O_3		6
K_2SO_4		20	Cr_2O_3		7	Co	6.8	6
Ca	15	13	K_2CrO_4		5	Co_2O_3		6
CaO		13	Mn	6.2	8	Ni	7.3	6
Ti	7.1	8	MnO		8	Ni_2O_3		7
TiO_2		7	MnO_2		6	Cu	8.6	8
V	6.6	7	$KMnO_4$		5	CuO		9
V_2O_3		7	Fe	6.6	8			
V_2O_5		6	FeO		9			

Die meisten Schichten wurden so angefertigt, dass die Substanzen in einem Achatmörser feinpulverisiert und in Zaponlack geschlämmt wurden, worauf die Schlamm-masse auf eine wagrecht liegende Glasscheibe gegossen wurde. Da das Gewicht der geschlämmten Substanz und ihre Ausdehnung auf der Scheibe bekannt waren, liess sich eine Schätzung der Schichtdicke vornehmen. Die Schichten werden allerdings bei dieser Herstellungsweise nicht vollkommen gleichmässig, da es besonders bei den am schwersten pulverisierbaren Stoffen nicht leicht ist, hinreichend kleine Körner zu bekommen. Die vorgenommene Schätzung der Dicke ist deswegen auch nur approximativ. Im allgemeinen wurde die Schicht um ein mehrfaches dünner als die berechnete Dicke hergestellt, und dafür mehrere Schichtstückchen ausgeschnitten und übereinander gelegt, was einen gewissen Ausgleich bei der Absorption mit sich führen dürfte.

Für Cu, Ni, Fe, Ca und K wurden Metallblättchen ausgewalzt. Die Auswalzung der Ca- und K-Schichten forderte besondere Vorsicht wegen der Schnelligkeit, mit der diese Metalle an der Luft oxydieren. Für Calcium genügte es, das Blättchen während der Auswalzung und der Einsetzung in den Spektrographen

reichlich mit Apiezonöl feucht zu halten. Kalium dagegen musste vollständig in Öl gewalzt werden. Ausserdem musste es mit einem anderen Blättchen geschützt werden, weil es sonst wegen seiner Weichheit an der kleinen Handwalze, die benutzt wurde, oder an der Unterlage, einer Glasscheibe, anhaftete. Deshalb wurde die K-Schicht zwischen zwei sehr dünnen Papierstreifen gewalzt und mit diesen zusammen in den Schichthalter eingesetzt. Alle diese Manipulationen wurden in Apiezon- oder Paraffinöl ausgeführt. Nachdem alles für die Exponierung des Absorptionsspektrums vorbereitet war, wurde der Halter mit der Schicht in ölgetränktem Zustand schnell in den Spektrographen überführt, der unmittelbar darauf evakuiert wurde.

Das gleiche dünne Papier, wie oben genannt, wurde auch für die Herstellung der $KMnO_4$- und K_2SO_4-Schichten angewandt. $KMnO_4$ liess sich einfach in trockenem Zustand in das Papier einreiben, während aus K_2SO_4 eine gesättigte Lösung zubereitet wurde, in die das Papier eingetaucht wurde. Das Wasser konnte dann verdunsten und der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die Schicht die gewünschte Dicke hatte.

Berechnung der Wellenlängen. Mit der Konkavkristallmethode kann man (wenigstens zur Zeit) nur relative Messungen ausführen. Dazu bedarf es zweier Referenzlinien mit bekannter Wellenlänge, die am besten beiderseits der zu bestimmenden Linie (oder Kante) liegen sollen. Die Berechnung der Wellenlänge geschieht durch lineare Interpolation des gesuchten Glanzwinkels aus den Glanzwinkeln der Referenzlinien. Die folgenden zwei Gleichungen ergeben also die Wellenlänge:

$$\varphi_x = \varphi_1 + \frac{b}{a}(\varphi_2 - \varphi_1) \tag{3}$$

$$n\lambda_x = 2d_n \cdot \sin\varphi_x \tag{4}$$

wobei a der Abstand zwischen den Referenzlinien, b der Abstand zwischen der gesuchten Linie und der Referenzlinie 1, und φ_x, φ_1 und φ_2 die Glanzwinkel der gesuchten Linie und der Referenzlinien sind.

Die Kassette ist für einen Radius von 500 mm geschliffen. Wenn nun der Kristallradius nicht genau 1000 mm ist, folgt

die Kassette nicht dem Rowlandskreis. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde die Kassette immer so eingestellt, dass ihre Mitte auf diesen Kreis fiel. Auf dem Film erhält man aber dann keine exakt lineare Verteilung der Winkel mehr. Um die auf dem Film gemessenen Abstände auf die entsprechenden Abstände des Rowlandskreises zurückzuführen, wo unter im übrigen idealen Verhältnissen die Winkeldispersion konstant ist, wurde eine eigene Korrektionsformel berechnet.

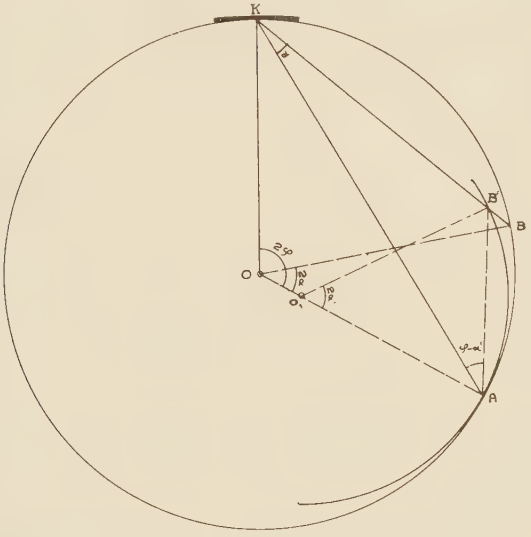

Fig. 8.

In Fig. 8 ist O der Rowlandskreis mit dem Radius R, und O′ der Kassettenkreis mit dem Radius R′. Die Mitte der Kassette fällt mit dem Rowlandskreis in Punkt A zusammen, auf welchen Strahlen mit dem Glanzwinkel φ gehen. Ein anderer Strahl mit dem Glanzwinkel $(\varphi - \alpha) = \varphi_1$ schneidet die beiden Kreise in B und B′. Auf dem Film messen wir den Bogen $AB' = x'$, aus welchem Abstand wir den Bogen $AB = x$ des Rowlandskreises errechnen wollen. Bezeichnen wir die Strecke AK mit y und die Strecke AB′ mit z, so erhalten wir

$$x = 2R\alpha \qquad x' = 2R'\alpha' \tag{5}$$

$$y = 2R\sin\varphi \qquad z = 2R'\sin\alpha'. \tag{6}$$

Bei Anwendung des Sinussatzes auf das Dreieck AKB′ ergibt sich weiter

$$\frac{z}{\sin \alpha} = \frac{y}{\sin (\varphi + \alpha - \alpha')}$$

was bei Einsetzung von Gleichung (6) und Umformung ergibt

$$tg\ \alpha = \frac{R' \sin \alpha' \cdot \sin (\varphi - \alpha')}{R \sin \varphi - R' \sin \alpha' \cdot \cos (\varphi - \alpha')}.$$

Wenn wir mit Rücksicht darauf, dass sowohl α als α' kleine Winkel sind, in Reihe entwickeln, wobei wir die Glieder höheren Grades vernachlässigen, erhalten wir

$$\alpha = \frac{R'}{R} \alpha' - \frac{R'(R - R')}{R^2 \cdot tg\ \varphi_1} \cdot \alpha'^2$$

worein wir Gleichung (5) einsetzen.

$$x = x' - \frac{R - R'}{2 RR' tg\ \varphi_1} \cdot x'^2 \qquad (7)$$

Wenn der Glanzwinkel φ_1 der gesuchten Linie grösser als φ ist, ergibt sich das entgegengesetzte Vorzeichen für den Korrektionsterm in Gleichung (7).

In Tab. 5 ist als Beispiel diese Korrektion für $\varphi = 45^\circ$ für die beiden Kristallradien (s. S. 24), die bei dieser Untersuchung angewandt wurden, ausgerechnet.

Tab. 5. $R' = 500.0$ mm.

φ	φ_1	R = 520 mm		R = 495.5 mm	
		x′mm	Korr.	x′mm	Korr.
45°	41°	36.362	— 0.059	34.579	+ 0.013
	43°	18.165	— 0.014	17.293	+ 0.003
	44°	9.079	— 0.003	8.647	+ 0.001
	46°	9.073	+ 0.003	8.649	— 0.001
	47°	18.139	+ 0.012	17.299	— 0.003
	49°	36.259	+ 0.044	34.601	— 0.009

Da die Zahl der Referenzlinien sehr gering war, kamen diese zuweilen ziemlich weit von der Mitte des Films zu liegen, jedoch nicht mehr als 30 mm entfernt. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, wird die Korrektion, die für einen Glanzwinkel φ, der kleiner ist als der in der Tabelle aufgenommene, noch weiter wächst, bei $R = 520$ mm recht ansehnlich. Bei $R = 495.5$ mm ist dagegen diese Korrektion völlig zu vernachlässigen. Bei der Berechnung der mit dem Topas 101 aufgenommenen Filme wurde eine Korrektion nach Gleichung (7), soweit nötig, angebracht. Die Korrektionsberechnung lässt sich ja schnell mit dem Rechenschieber ausführen.

Die Referenzlinien. Die wichtigsten Wellenlängenmessungen, die mit der Konkavkristallmethode ausgeführt wurden, sind die von Absorptionsgrenzen. Als Referenzlinien konnten hierbei nur eine sehr beschränkte Zahl von Linien herangezogen werden, und dies aus drei Gründen. Teils liess nämlich die Spannung, die das Hochspannungsaggregat hergab, die Anwendung von Linien höherer Ordnung nicht zu, teils hat der Topas 101, mit dem die meisten Kanten aufgenommen wurden, eine geringe Intensität in der zweiten Ordnung, und teils konnten nur starke Linien in Frage kommen, da die Referenzlinien mit Sekundärstrahlung aufgenommen wurden. Als Referenzlinien mussten daher im allgemeinen gerade die Linien gewählt werden, die Objekt für die hier vorliegende Untersuchung waren. Aus Gründen, die im folgenden dargestellt werden sollen, wurden die Wellenlängenwerte, die sich in Tab. 70 finden, angewandt. Ausser diesen wurden die folgenden benutzt: Zn $K\alpha_1 : \lambda = 1432.22$ (von Bearden und Shaw (6) gemessen) samt W $L\alpha_2 : \lambda = 1484.45$, W $L\beta_2 : \lambda = 1242.08$, Sc $K\alpha_1 : \lambda = 3025.03$ und Ba $L\beta_1 : \lambda = 2562.94$ X. E. (von Haglund[1] mit dem Tubusspektrometer gemessen). Es war nicht möglich, andere Referenzlinien als solche auf der Langwellenseite bei der Aufnahme der Cu-, Mn-, Cr- und V-Kanten zu bekommen, was doch auf Grund der grossen Dispersion keine grössere Unsicherheit mit sich führen dürfte.

[1] Diese Messungen von Ph. Haglund sind noch nicht publiziert. Ich will hier die Gelegenheit nehmen, ihm für die Erlaubnis zu danken, seine Resultate anwenden zu dürfen.

Die Messung der Spektrogramme. Die Spektra wurden in einem der Projektionskomparatoren des Institutes gemessen. Der von uns benutzte Komparator ist früher von INGELSTAM (*29*) beschrieben, der auch seine Richtigkeit kontrolliert hat. Aus seiner Untersuchung ergibt sich, dass die periodischen Fehler sich nur auf $\pm$ 0.0007 mm belaufen. Dagegen waren die Längenangaben dieses Komparators etwas zu hoch. Die Korrektion war jedoch der Länge proportional und betrug 0.0043 mm für je 10 mm. Bei der Messung von mit dem Konkavkristallspektrographen aufgenommenen Filmen spielt eine solche Korrektion keine Rolle, da es sich hier immer um relative Messungen handelt. Die Abstände der Linien voneinander auf den mit dem Vakuumspektrographen aufgenommenen Platten müssen dagegen in mm angegeben werden. Hier ist jedoch der Abstand zwischen den Linien höchstens 1 mm, weshalb die Korrektion sich nur auf 0.0004 mm beläuft, was hinreichend weit unter der Messgenauigkeit im übrigen liegt, um vernachlässigt werden zu dürfen. Die verschiedenen Einstellungen auf einer solchen Linie variieren nämlich zwischen ungefähr 0.003—0.008 mm je nach der Breite und Schwärzung der Linie. Für die mit dem Spektrographen für Konkavkristall aufgenommenen Linien ist die entsprechende Variation 0.01—0.06 mm.

Alle Absorptionsspektren wurden auf Photometerkurven gemessen. Diese wurden mit einem *Siegbahn*schen Photometer registriert, den BÄCKLIN (*9*) und SANDSTRÖM (*58*) beschrieben haben. Von jedem Spektrogramm wurden zwei Kurven aufgenommen: eine mit 6facher und eine mit 3facher Vergrösserung. Für die Kalium-Kante, die mit etwas kleinerer Dispersion aufgenommen war, waren die entsprechenden Vergrösserungen, 8fach und 4fach. Die stärkere Vergrösserung diente zur Messung der Kanten und des Bereiches in ihrer unmittelbaren Nähe, die kleinere für die Messung der sekundären Feinstruktur.

Die Messung ging so vor sich, dass auf dem Film zwei feine Ritzen parallel mit Linien und Kante gezogen wurden, die eine Ritze dicht bei der Kante auf ihrer Langwellenseite, die andere 20—25 mm von der ersten Ritze entfernt auf der Kurzwellenseite der Kante. Im Komparator wurde dann die relative Lage dieser Ritzen und der Referenzlinien gemessen. Darauf wurden die Filme photometriert, wobei gleichzeitig ein Millimeternetz auf

das photographische Papier mitkopiert wurde. Das Papier war stets Carton *Agfa* Brovira hart. Dadurch wurden Fehler zufolge eventueller Veränderungen im Papier beim Entwickeln und Trocknen vermieden. Auf den Kurven wurden alle Abstände relativ zur Ritze auf der Langwellenseite der Kante gemessen. Der Abstand von der zweiten Ritze diente dazu, die Vergrösserung zu bestimmen. Die Photometerkurvenmessungen wurden also mit den Komparatormessungen der Referenzlinien mit Hilfe der beiden Ritzen verbunden. Durch eine solche Verfahrensweise werden keinerlei neue Fehler eingeführt, da die Messung der Ritzen mit einer um ein Vielfaches grösseren Genauigkeit als die übrigen Messungen erfolgen kann.

Die Absorptionskanten wurden im »Inflexionspunkt» gemessen. Dieser wurde so bestimmt, dass eine gerade Linie, die so nahe wie möglich mit der Kante zusammenfiel, gezogen wurde, wobei angenommen wurde, dass der Inflexionspunkt mitten zwischen den Punkten lag, wo die gerade Linie und die Kantenkurve auseinander gingen.

Auf den Photometerkurven der stärkeren Vergrösserungen entspricht je 1 mm 0.25—0.6 X. E. Besonders die K_1-Kante ist wie aus den wiedergegebenen Kurven hervorgeht, sehr scharf. Die Ablesung der Kurve für diese Kante dürfte deshalb bis auf durchschnittlich etwa 0.2 mm genau sein, was etwa 0.1 X. E. entspricht. Die sekundäre Feinstruktur, die recht diffus ist — besonders ein wenig weiter von der Kante entfernt —, lässt sich natürlich keinesfalls mit gleicher Genauigkeit bestimmen, durchschnittlich vielleicht innerhalb 1 X. E.

Die $K\beta_5$-Linien wurden auf gleiche Weise auf Photometerkurven mit 5facher Vergrösserung gemessen.

III. Ergebnisse.

Anmerkungen zu den Tabellen. Die Resultate, die wir hier erhielten, sind in den folgenden Tabellen gesammelt. Sie sind so geordnet, dass für jedes Element von 19K bis 29Cu — mit Ausnahme von 21Sc — zuerst die Linienwellenlängen und Linienverschiebungen und dann die K-Absorptions-Wellenlängenwerte kommen. Die Plattenbezeichnungen haben folgende Bedeutungen.

Blosse Nummer	Mit dem	Vakuumspektrographen,	Umlegemethode
S + Nummer	»	»	»	, Relativmethode
T + Nummer	»	»	Konkavkristallspektrographen,	Topas 101
K + Nummer	»	»	»	, Quarz 0001
B + Nummer	»	»	»	, Kalkspat 100

Bei der Berechnung der Mittelwerte der Linienwellenlängen wurde den mit S bezeichneten Platten doppelt so grosses Gewicht beigelegt als den mit einer blossen Nummer bezeichneten. Über die Ursache dazu s. S. 12. Wenn nötig wurden diese Wellenlängen für anomale Dispersion korrigiert. Bei Berechnung der Linienverschiebungen kam der Mittelwert sowohl der Primär- als auch der Sekundärwerte zur Anwendung, so weit nicht ein nennenswerter Unterschied zwischen diesen Wertepaaren vorlag, in welchem Fall nur die Sekundärwerte herangezogen wurden. Die so berechneten Verschiebungen sind zusammen mit den direkt mit dem Konkavkristallspektrographen gemessenen Verschiebungen tabelliert. Positives Vorzeichen bei den Verschiebungen bedeutet, dass man den Verschiebungswert zu dem Wellenlängenwert des reinen Elementes addieren muss, um den Oxydwert zu erhalten.

Die Wellenlängenwerte der Referenzlinien findet man teils in Tab. 70 auf S. 93 und teils auf S. 35. Die Absorptionsspektren

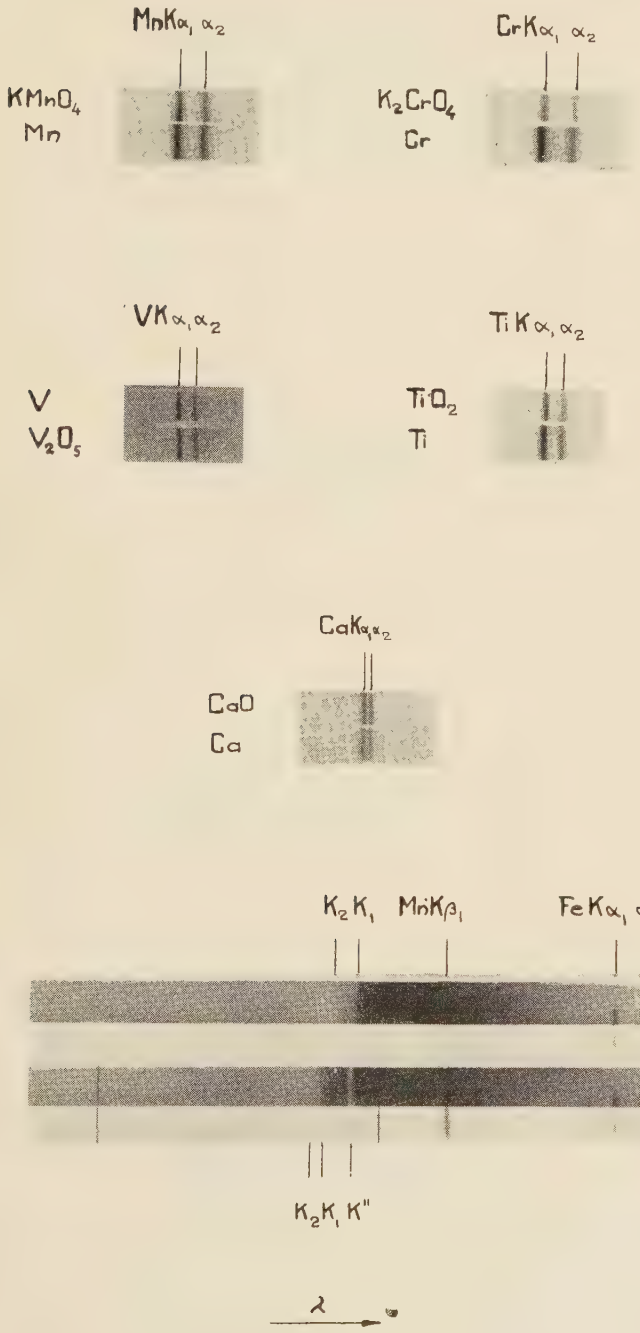

Fig. 9 a. Mit dem Konkavkristallspektrographen aufgenommene Spektra; Verschiebungen der $K\alpha_{1,2}$-Dublette und K-Absorption (Vergrösserung 1,5 fach).

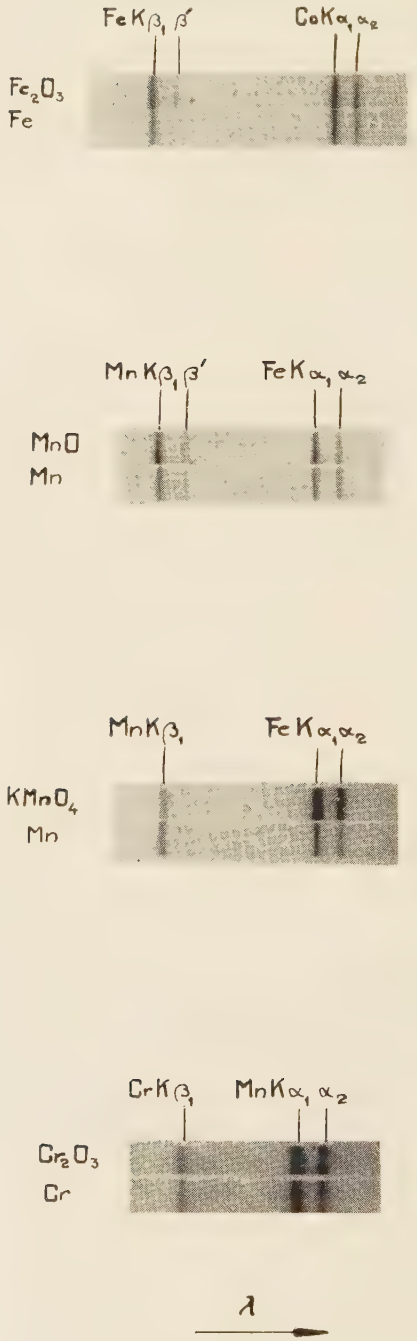

Fig. 9 b. Mit dem Konkavkristallspektrographen aufgenommene Spektra; Verschiebungen der $K\beta_1$-Linie (Vergrösserung 1,5 fach).

des reinen Elementes und der entsprechenden Oxyde sind stets mit denselben Bezugslinien aufgenommen.

Bei der Berechnung von ν/R wurde für die Rydbergkonstante der Wert $R = 109737\ cm^{-1}$ eingezetzt. Δ Volt wurde aus der Formel $\Delta\,\text{Volt} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} 12.36 \cdot 10^6$ berechnet, wo λ in X. E., $e = 4.803 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., $h = 6.620 \cdot 10^{-27}$ Erg. Sec. und 1000 X. E. = 1.002 Å eingesetzt wurde.

19 Kalium.

Tab. 6. *Kalium* $K\beta_1$ (K_2SO_4).

Referenzlinien: Ca $K\alpha_1$ (CaO) und Fe $K\beta_1$II (FeO).

Platte	$K\beta_1$: sekundär
B 25	3446.85
B 26	.77
B 27	.78
λ	3446.80

Tab. 7. *Kalium* K-Kante (K).

Referenzlinien: K $K\beta_1$ (K_2SO_4) und Ca $K\alpha_1$ (CaO).

Platte	K_1	K_2	Min.	K_3	Min.	Max?	Max.	Min.
B 17	3429.64							
B 21	.50	3426.8		3422.7			3410.4	3397.0
B 22	.50	7.6		3.5	3420.5	3415.2		5.1
B 24	.45	.5	3424.5	2.7	.3	.0	09.5	4.4
λ	3429.52	3427.3	3424.5	3423.0	3420.4	3415.1	3410.0	3395.5
ν/R	265.71	265.89	266.10	266.22	266.42	266.84	267.23	268.4
Δ Volt	—	2.3	5.3	6.8	9.6	15.2	20.5	36

Tab. 8. *Kalium* K-Kante (K_2SO_4).

Platte	K_1	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
B 13	3426.66	3424.5	3421.5	3418.4	3412.4	3407.6	3396.9	3394.6	
B 14	.49	.7	.3	.4	.6	.0	8.0	.8	3380.7
B 15	.34	.6	.4	.3	.5	.5	7.2	.1	.6
λ	3426.50	3424.6	3421.4	3418.4	3412.5	3407.4	3397.4	3394.5	3380.6
ν/R	265.95	266.10	266.34	266.58	267.04	267.44	268.23	268.45	269.56
Δ Volt	—	2.0	5.4	8.5	14.7	20.0	31	34	48

20 Calcium.

Tab. 9. *Calcium* $K\alpha_{1,2}$.

Platte	Ca : sekundär		Platte	CaO : sekundär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
S 149	3354.72	3351.52	S 150	3355.01	3351.84
S 153	.76	.53	S 151	.07	.89
λ	3354.74	3351.53	λ	3355.04	3351.87

Tab. 10. Verschiebungen der Ca $K\alpha_{1,2}$ -Linien.

	Platte	$K\alpha_2 : \Delta\lambda$	$K\alpha_1 : \Delta\lambda$
CaO	Tab. 9	+ 0.30	+ 0.34
	B 5	+ 0.21	+ 0.38
	B 6	+ 0.25	+ 0.40
	$\Delta\lambda$	+ 0.25	+ 0.37
	Δ Volt	— 0.27	— 0.41

Tab. 11. *Calcium* K-Kante.

Platte	K_1 (Ca)	Platte	K_1 ($CaCO_3$)
S 158	3063.9	S 157	3060.8
S 159	.8	S 158	.8
		S 159	.8
λ	3063.9	λ	3060.8

Tab. 12. *Calcium* K-Kante (Ca).

Referenzlinien: Cu $K\alpha_1$ II und Sc $K\alpha_1$ (Sc_2O_3).

Platte	K_1	Min.	Max.	K_2	K_3	Min.	Max.	Min.	Max.
K 23	3064.03	3063.33	3062.51	3061.63	3059.59	3057.2	3051.4	3048.8	3039.2
K 24	3.90	.23	.41	.48	.70	6.8	.4	.4	.7
λ	3063.97	3063.28	3062.46	3061.56	3059.65	3057.0	3051.4	3048.6	3039.5
ν/R	297.41	297.48	297.56	297.65	297.83	298.09	298.64	298.91	299.81
Δ Volt	—	0.9	2.0	3.2	5.7	9.2	16.5	20	32

Tab. 13. *Calcium* K-Kante (CaO).

Platte	K_1	Min.	Max.	K_2	K_3	Min.	Max.		Max.
							von	bis	
K 21	3061.47	3059.91	3059.45	3058.44	3056.46	3055.1	3051.1	3045.1	3037.8
K 22	.16	.61	.15	.23	5.96	4.9	.1	.2	.2
K 25	.46	.63	.13	.34	6.45	5.1	.0	4.7	.1
λ	3061.36	3059.72	3059.24	3058.34	3056.3	3055.0	3051.1	3045.0	3037.4
ν/R	297.67	297.83	297.87	297.96	298.16	298.29	298.67	299.27	300.02
Δ Volt	—	2.2	2.8	4.0	6.7	8.4	14	22	32

22 Titan.

Tab. 14. *Titan* $K\alpha_{1,2}$.

Platte	Ti : primär		Platte	Ti : sekundär		Platte	TiO_2 : primär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
S 95	2746.50	2742.86	S 101	2746.49	2742.89	S 72	2746.74	2743.33
S 96	.51	.85	S 102	.51	.84	S 73	.77	.34
S 113	.53	.88				S 98	.71	.31
						S 99	.72	.25
λ	2746.51	2742.86	λ	2746.50	2742.87	λ	2746.74	2743.31

Platte	TiO_2 : sekundär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
S 67	2746.73	2743.35
S 68	.70	.30
λ	2746.72	2743.33

Tab. 15. *Titan* $K\beta_{1,5}$.

Platte	Ti : primär		Platte	Ti : sekundär		Platte	TiO_2 : primär	
	$K\beta_1$	$K\beta_5$		$K\beta_1$	$K\beta_5$		$K\beta_1$	$K\beta_5$
S 97	2508.72	2493.1	S 103	2508.77	2493.0	S 74	2508.91	2493.6
S 119	.74		S 116	.72	.0	S 100	.85	.5
λ	2508.73	2493.1	λ	2508.75	2493.0	λ	2508.88	2493.6

Platte	TiO_2 : sekundär	
	$K\beta_1$	$K\beta_5$
S 104	2508.92	2493.6
S 117	.90	.8
λ	2508.91	2493.7

Tab. 16. Verschiebungen der Ti $K\alpha_1$, α_2, β_1, β_5-Linien.

	Platte	$K\alpha_2 : \Delta\lambda$	$K\alpha_1 : \Delta\lambda$	Platte	$K\beta_1 : \Delta\lambda$	$K\beta_5 : \Delta\lambda$
TiO_2	Tab. 14	+ 0.22	+ 0.45	Tab. 15	+ 0.16	+ 0.7
	K 3	+ 0.15	+ 0.41	K 12	+ 0.11	
	B 32	+ 0.18	+ 0.40	B 31	+ 0.10	
	$\Delta\lambda$	+ 0.18	+ 0.42	$\Delta\lambda$	+ 0.12	+ 0.7
	Δ Volt	— 0.30	— 0.69	Δ Volt	— 0.24	— 1.4

Tab. 17. *Titan* K-Kante.

Platte	K_1 (Ti)	K_2 (Ti)	Platte	$K_{1,2}$ (TiO_2)
S 80	2492.1	2490.0	S 85	2483.4
S 84	.3	89.9	S 87	.6
S 86	.3			
λ	2492.2	2490.0	λ	2483.5

Tab. 18. *Titan* K-Kante (Ti).

Referenzlinien: W $L_l\beta_2$II und Ba $L_l\beta_1$.

Platte	K_1	Min.	Max.	K_2	K_3	Min.	Max.	Min.
K 16	2492.27	2491.84	2491.02	2490.30	2487.41	2483.5	2478.8	2473.5
K 19	.27	.70	.24	.40	6.93	.5	9.4	4.5
λ	2492.27	2491.77	2491.13	2490.35	2487.2	2483.5	2479.1	2474.0
$\nu/_R$	365.64	365.71	365.81	365.92	366.39	366.93	367.58	368.34
Δ Volt	—	1.0	2.3	3.8	10.1	17.5	26	36

Max.	Min.	Max.
2466.3	2455.2	2446.2
5.8	4.8	5.9
2466.1	2455.0	2446.1
369.52	371.19	372.54
53	75	93

Tab. 19. *Titan* K-Kante (TiO_2).

Platte	K′	Min.	K″	Min.	K‴	Min.	K_1	K_2
K 17	2491.31	2491.04	2490.19	2489.66	2488.48	2488.21	2486.14	2483.94
K 18	.23	.03	.03	.40	.59	.27	.07	.66
λ	2491.27	2491.04	2490.11	2489.53	2488.54	2488.24	2486.11	2483.80
ν/R	365.79	365.82	365.96	366.04	366.19	366.23	366.54	366.89
Δ Volt	10.3	9.8	8.0	6.8	4.8	4.3	—	4.6

Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
2481.9	2478.6	2473.9	2463.9	2444.6	2437.8	2434.2	2422.5	2405.6
.9	.4	.6	.3	.5	8.2	5.1	4.1	
2481.9	2478.5	2473.8	2463.6	2444.6	2438.0	2434.7	2423	2406
367.17	367.67	368.37	369.89	372.77	373.78	374.3	376.0	378.8
8 4	15.2	25	45	84	98	105	129	165

23 Vanadium.

Tab. 20. *Vanadium* $K\alpha_{1,2}$.

Platte	V : primär		Platte	V : sekundär		Platte	V_2O_3 : primär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
S 126	2502.18	2498.42	S 61	2502.27	2498.45	S 108	2502.28	2498.59
S 127	.25	.56	S 62	.22	.44	S 109	.31	.62
			S 64	.16	.48			
			S 160	.20	.42			
λ	2502.22	2498.49	λ	2502.21	2498.45	λ	2502.30	2498.61

Platte	V_2O_3 : sekundär		Platte	V_2O_5 : sekundär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
S 105	2502.34	2498.59	S 180	2502.38	2498.76
S 106	.26	.57	S 181	.32	.71
λ	2502.30	2498.58	λ	2502.35	2498.74

Tab. 21. *Vanadium* $K\beta_1$.

Platte	V: primär $K\beta_1$	Platte	V: sekundär $K\beta_1$	Platte	V_2O_3: primär $K\beta_1$	Platte	V_2O_3: sekundär $K\beta_1$	Platte	V_2O_5: sekundär $K\beta_1$
S 129	2279.82	S 63	2279.76	S 110	2279.86	S 107	2279.89	S 179	2279.97
S 130	.73	S 133	.74	S 135	.88	S 134	.92	S 182	.95
λ	2279.78	λ	2279.75	λ	2279.87	λ	2279.91	λ	2279.96

Tab. 22. Verschiebungen der V $K\alpha_1$, α_2, β_1-Linien.

	Platte	$K\alpha_2 : \Delta\lambda$	$K\alpha_1 : \Delta\lambda$	Platte	$K\beta_1 : \Delta\lambda$
V_2O_3	Tab. 20	+ 0.08	+ 0.13	Tab. 21	+ 0.13
	K 7	+ 0.06	+ 0.09	K 8	+ 0.15
				K 9	+ 0.17
	$\Delta\lambda$	+ 0.07	+ 0.11	$\Delta\lambda$	+ 0.15
	Δ Volt	— 0.14	— 0.22	Δ Volt	— 0.35
V_2O_5	Tab. 20	+ 0.13	+ 0.28	Tab. 21	+ 0.20
	K 1	+ 0.12	+ 0.27	K 10	+ 0.23
	K 2	+ 0.17	+ 0.27	T 87	+ 0.17
	$\Delta\lambda$	+ 0.14	+ 0.27	$\Delta\lambda$	+ 0.20
	Δ Volt	— 0.28	— 0.54	Δ Volt	— 0.47

Tab. 23. *Vanadium* K-Kante.

Platte	K_1 (V)	$K_{2,3}$ (V)	Platte	K_1 (V_2O_3)	Platte	K_1 (V_2O_5)
S 131	2264.8	2262.3	S 111	2258.4	S 184	2257.6
S 132	.3		S 112	.6	S 185	.3
			S 128	.9		
λ	2264.6	2262.3	λ	2258.6	λ	2257.5

Tab. 24. *Vanadium* K-Kante (V).

Referenzlinien: V $K\beta_1$ und Cr $K\alpha_2$.

Platte	K_1	Min.	Max.	K_2	K_3	Min.	Max.	Min.
T 61	2264.51	2264.15	2263.85	2262.97	2259.60	2256.4	2254.3	2253.0
T 62	.46	.13	.79	3.04	.50	.2	.8	.0
T 63	.38	.05	.65	2.99	.46	.2	.4	.0
λ	2264.45	2264.11	2263.76	2263.00	2259.52	2256.3	2254.5	2253.0
ν/R	402.42	402.48	402.55	402.68	403.30	403.88	404.20	404.47
Δ Volt	—	0.8	1.7	3.5	11.9	19.6	24	28

Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
2250.6	2242.0	2237.8	2232.9	2229.4	2222.6
1.2					
2250.9	2242	2238	2233	2229	2223
404.8	406.5	407.2	408.1	408.8	410.0
33	55	65	77	86	102

Tab. 25. *Vanadium* K-Kante (V_2O_3).

Platte	K′	Min.	K_1	Min.	Max.	Min.	Max.	Max.
T 66	2262.93	2262.32	2258.68	2254.4	2251.3	2248.7	2243.3	2239.0
T 67	.91	.30	.50	.2	.1	9.1	.6	8.8
λ	2262.92	2262.31	2258.59	2254.3	2251.2	2248.9	2243.4	2238.9
ν'/R	402.70	402.81	403.47	404.24	404.79	405.21	406.20	407.02
Δ Volt	10.5	9.0	—	10.4	17.9	24	37	48

Tab. 26. *Vanadium* K-Kante (V_2O_5).

Platte	K′	Min.	K_1	Min.	Max.	K_2?	Min.	Max.
T 64	2262.44	2262.16	2257.48	2255.0	2254.1	2253.25	2252.2	2249.2
T 65	.50	.18	.34	.1	.3	.53	.5	8.9
λ	2262.47	2262.17	2257.41	2255.1	2254.2	2253.4	2252.3	2249.1
ν/R	402.78	402.83	403.68	404.09	404.25	404.40	404.60	405.17
Δ Volt	12.3	11.5	—	5.8	7.8	9.7	12.4	20

Min.	Max.	Min.
2246.6	2241.7	
7.1	.3	2239.7
2246.8	2241.5	2240
405.59	406.54	406.9
26	39	43

24 Chrom.

Tab. 27. *Chrom* $K\alpha_{1,2}$.

Platte	Cr : primär		Platte	Cr : sekundär		Platte	Cr_2O_3 : primär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
136	2288.85	2284.99	113	2288.93	2285.06	S 49	2288.90	2285.01
137	.91	.98	114	.95	.03	S 50	.91	.04
S 45	.83	.97	S 59	.82	4.98			
S 46	.83	5.01	S 142	.81	5.02			
λ	2288.85	2284.99	λ	2288.86	2285.02	λ	2288.91	2285.03

Platte	Cr_2O_3 : sekundär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
115	2288.95	2285.00
S 56	.94	4.98
S 140	.90	.99
λ	2288.93	2284.99

Tab. 28. *Chrom* $K\beta_1$.

Platte	Cr: primär $K\beta_1$	Platte	Cr: sekundär $K\beta_1$	Platte	Cr_2O_3: primär $K\beta_1$	Platte	Cr_2O_3: sekundär $K\beta_1$
S 47	2080.58	S 60	2080.69	S 51	2080.45	S 58	2080.46
S 48	.59	S 137	.68			S 162	.42
		S 138	.69				
λ	2080.59	λ	2080.69	λ	2080.45	λ	2080.44

Tab. 29. Verschiebungen der Cr $K\alpha_1$, α_2, β_1-Linien.

	Platte	$K\alpha_2 : \Delta\lambda$	$K\alpha_1 : \Delta\lambda$	Platte	$K\beta_1 : \Delta\lambda$
Cr_2O_3	Tab. 27	+ 0.07	0.00	Tab. 28	— 0.24
	T 19	+ 0.12	+ 0.01	T 13	— 0.21
	T 85	+ 0.08	+ 0.01	T 14	— 0.19
	$\Delta\lambda$	+ 0.09	+ 0.01	$\Delta\lambda$	— 0.21
	Δ Volt	— 0.2	0	Δ Volt	+ 0.6
K_2CrO_4	T 17	+ 0.37	+ 0.37	T 15	+ 0.33
	T 86	+ 0.34	+ 0.37	T 16	+ 0.36
	$\Delta\lambda$	+ 0.36	+ 0.37	$\Delta\lambda$	+ 0.35
	Δ Volt	— 0.9	— 0.9	Δ Volt	— 1.0

Tab. 30. *Chrom* K-Kante.

Platte	K_1 (Cr)	Platte	$K_{1,2}$ (Cr_2O_3)
S 54	2065.9	S 52	2061.4
S 55	6.0	S 53	.4
λ	2066.0	λ	2061.4

Tab. 31. *Chrom* K-Kante (Cr).

Referenzlinien: Cr $K\beta_1$ und Mn $K\alpha_1$.

Platte	K_1	K_2	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
T 53	2065.96	2062.64	2059.2	2057.4	2055.9	2053.9		
T 54	.94	.47	.2	.3	6.0	4.3	2052.6	2050.0
T 55	.96	.39	.2	.2	.0	.3	.6	.6
λ	2065.95	2062.50	2059.2	2057.3	2056.0	2054.2	2052.6	2050.3
ν/R	441.09	441.83	442.54	442.94	443.22	443.61	443.96	444.46
Δ Volt	—	10.0	19.6	25.1	28.9	34	39	46

Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
2047.9	2043.7	2037.4	2033.6	2028.0	2025.1		
.3	.4	.8	.6	7.7	4.1	2019.8	2015.7
.7	.5	.8	4.1	8.1	.9		
2047.6	2043.5	2037.7	2033.8	2027.9	2024.7	2020	2016
445.04	445.94	447.21	448.06	449.37	450.1	451.2	452.1
53	66	83	94	112	122	137	149

Tab. 32. *Chrom* K-Kante (Cr_2O_3).

Platte	K′	Min.	K″	Min.	K_1	K_2	Min.	Max.
T 56	2065.78	2065.55	2064.74	2064.45	2062.38	2060.95	2058.8	2056.2
T 57	.76	.48	.59	.31	.30	.79	.8	.1
λ	2065.77	2065.52	2064.67	2064.38	2062.34	2060.87	2058.8	2056.1
ν/R	441.13	441.18	441.36	441.43	441.86	442.18	442.62	443.20
Δ Volt	9.9	9.2	6.7	5.9	—	4.3	10.3	18.2

Min.	Max.	Min.
2054.3	2049.7	2038.5
.1	.4	9.1
2054.2	2049.6	2038.8
443.61	444.61	446.96
23.7	37	69

Tab. 33. *Chrom* K-Kante (K_2CrO_4).

Platte	K″	Min.	K‴	Min.	K_1	Min.	Max.	Min.
T 58	2064.67	2064.37	2062.37	2061.65	2059.83	2058.5		
T 59	.87	.49	.54	.94	.92	.6	2057.1	2055.1
T 60	.87	.51	.66	.89	.90	.4	.2	.6
λ	2064.80	2064.46	2062.52	2061.83	2059.88	2058.5	2057.1	2055.3
ν/R	441.34	441.41	441.82	441.97	442.39	442.69	442.99	443.38
Δ Volt	14.3	13.3	7.7	5.7	—	4.0	8.1	13

Max.	Min.	Max.
2052.1	2049.2	2039.6
1.8	8.4	.5
2051.9	2049	2040
444.11	444.8	446.8
23	32	60

25 Mangan.

Tab. 34. *Mangan* $K\alpha_{1,2}$.

Platte	Mn : primär		Platte	Mn : sekundär		Platte	MnO : primär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
91	2101.47	2097.49	105		2097.55	94	2101.50	2097.38
92	.48	.50	106	2101.43	.60	96	.50	.38
99	.51	.45	107	.43	.58	97	.54	.39
S 30	.39	.52	108	.45	.57	102	.52	.39
S 31	.45	.51	S 32	.54	.61	103	.54	.39
			S 33	.40	.58	S 38	.53	.46
			S 145	.50	.59	S 39	.39	.43
λ	2101.45	2097.50	λ	2101.47	2097.59	λ	2101.50	2097.41

Platte	MnO : sekundär		Platte	MnO_2 : sekundär		Platte	$KMnO_4$: sekundär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
109	2101.49	2097.44	S 175	2101.60	2097.56	111	2101.69	2097.75
110	.50	.42	S 178	.54	.47	112	.60	.73
S 36	.49	.51						
S 37	.46	.51						
λ	2101.48	2097.48	λ	2101.57	2097.52	λ	2101.65	2097.74

Tab. 35. *Mangan* $K\beta_1$.

Platte	Mn : primär $K\beta_1$	Platte	Mn : sekundär $K\beta_1$	Platte	MnO : primär $K\beta_1$	Platte	MnO : sekundär $K\beta_1$	Platte	MnO_2 : sekundär $K\beta_1$
93	1906.17	S 144	1906.36	95	1905.99	S 147	1906.05	S 176	1906.04
S 42	.19	S 146	.35	98	6.01	S 148	.11	S 177	.15
				S 40	.04				
				S 41	.10				
λ	1906.18	λ	1906.36	λ	1906.05	λ	1906.08	λ	1906.10

Tab. 36. Verschiebungen der Mn $K\alpha_1$, α_2, β_1-Linien.

	Platte	$K\alpha_2 : \Delta\lambda$	$K\alpha_1 : \Delta\lambda$	Platte	$K\beta_1 : \Delta\lambda$
MnO	Tab. 34	+ 0.01	— 0.11	Tab. 35	— 0.28
	T 7	0.00	— 0.12	K 4	— 0.29
	T 83	+ 0.01	— 0.11	T 6	— 0.26
	$\Delta\lambda$	+ 0.01	— 0.11	$\Delta\lambda$	— 0.28
	Δ Volt	0	+ 0.3	Δ Volt	+ 1.0
MnO_2	Tab. 34	+ 0.09	(— 0.07)	Tab. 35	— 0.26
	T 8	+ 0.09	0.01	K 5	— 0.27
	T 84	+ 0.12	— 0.03	T 9	— 0.31
	$\Delta\lambda$	+ 0.10	— 0.02	$\Delta\lambda$	— 0.28
	Δ Volt	— 0.3	+ 0.1	Δ Volt	+ 1.0
$KMnO_4$	Tab. 34	+ 0.18	+ 0.15	K 6	+ 0.19
	T 11	+ 0.20	+ 0.19	T 10	+ 0.23
	T 12	+ 0.19	+ 0.12		
	$\Delta\lambda$	+ 0.19	+ 0.15	$\Delta\lambda$	+ 0.21
	Δ Volt	— 0.5	— 0.4	Δ Volt	— 0.7

Tab. 37. *Mangan* K-Kante.

Platte	K_1 (Mn)	Platte	K_1 (MnO)
134	1892.8	118	1891.1
135	.4	119	0.9
		120	.8
λ	1892.6	λ	1890.9

Tab. 38. *Mangan* K-Kante (Mn).

Referenzlinien: Mn $K\beta_1$ und Fe $K\alpha_1$.

Platte	K_1	K_2	Min.	Max.	Min.	Max.		Min.
						von	bis	
T 45	1892.57	1889.60	1887.6	1885.5	1884.3	1884.1	1880.4	1879.7
T 46	.51	.74	.5	.5	.2	3.4	79.8	.1
λ	1892.54	1889.67	1887.6	1885.5	1884.3	1884	1880	1879.4
ν/R	481.51	482.24	482.77	483.30	483.61	483.7	484.7	484.9
Δ Volt	—	9.9	17.1	24.3	29	30	43	46

Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
1874.6	1869.9	1865.9	1863.5	1858.8
3.6	70.3	.6	.2	.5
1874.1	1870.1	1865.8	1863.4	1858.7
486.2	487.3	488.4	489.0	490.3
64	78	93	102	119

Tab. 39. *Mangan* K-Kante (MnO).

Platte	K'	Min.	K_1	K_2	Min.	Min.	Max.	Min.
T 47	1892.26	1892.00	1890.85	1889.58	1889.1	1887.9	1885.6	1883.8
T 48	.46	.08	1.07	.84	.2	8.0	.6	4.0
λ	1892.36	1892.04	1890.96	1889.71	1889.2	1888.0	1885.6	1883.9
ν/R	481.55	481.63	481.91	482.23	482.36	482.66	483.28	483.71
Δ Volt	4.8	3.7		4.3	6.1	10.2	18.6	24.4

(Forts.)

(Forts.)

Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
1880.8	1876.6	1870.1	1868.2	1865.7	1863.0	1858.8	1856.7	1853.6
1.1	.2	69.8	.0	6.4	.3	9.2	5.9	.9
1881.0	1876.4	1870.0	1868.1	1866.1	1863.1	1859	1856	1854
484.46	485.65	487.31	487.8	488.3	489.1	490.2	490.9	491.6
35	51	73	80	87	98	112	122	131

Min.	Max.	Min.
1848.8	1844.7	1838.3
9.8	.2	9.0
1849	1844	1839
492.8	494.1	495.6
147	164	186

Tab. 40. *Mangan* K-Kante (MnO_2).

Platte	K′	Min.	K″	Min.	K_1	K_2	Min.	Max.
T 49	1892.5	1892.07	1891.4	1891.20	1890.00	1888.77	1887.0	1884.8
T 50					89.88	.65	6.8	.9
λ	1892.5	1892.1	1891.4	1891.2	1889.94	1888.71	1886.9	1884.9
$\nu/_R$	481.52	481.63	481.80	481.85	482.17	482.48	482.95	483.46
Δ Volt	8.8	7.4	5.0	4.4	—	4.2	10.5	17.4

Min.	Max.	Min.	Max.	Min.?	Max.?	Min.	Max.
1883.8	1882.5	1881.7	1877.5	1874.2	1870.8	1868.1	1860.7
4.0	.9	2.1	8.4	.8	1.6	7.1	.1
1883.9	1882.7	1881.9	1878.0	1874.5	1871.2	1867.6	1860.4
483.71	484.02	484.23	485.2	486.1	487.0	487.9	489.8
20.9	25	28	42	54	65	78	104

Tab. 41. *Mangan* K-Kante ($KMnO_4$).

Platte	K″	Min.	K‴	Min.	K_1	Min.	Max.	K_2?
T 51	1891.56	1891.34	1889.8	1889.44	1887.26	1886.4	1886.0	1885.48
T 52	.47	.22	.6	.32	.14	.5	5.8	.08
λ	1891.52	1891.28	1889.7	1889.38	1887.20	1886.4	1885.9	1885.3
ν/R	481.77	481.83	482.23	482.31	482.87	483.07	483.20	483.36
Δ Volt	15.0	14.2	8.7	7.6	—	2.8	4.5	6.6

Min.	Max.	Min.	Max.
1884.3	1883.0	1879.2	1872.4
.1	2.6	8.6	1.7
1884.2	1882.8	1878.9	1872.1
483.64	484.00	485.00	486.8
10.4	15	29	53

26 Eisen.

Tab. 42. *Eisen* $K\alpha_{1,2}$.

Platte	Fe : primär		Platte	Fe : sekundär	
	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$
82	1936.04	1932.09	S 20	1935.93	1932.08
83	.03	.11	S 21	.94	.06
89	.00	.07			
S 17	5.96	.08			
S 18	.94	.04			
S 164	.98	.03			
λ	1935.98	1932.06	λ	1935.94	1932.07

Tab. 43. *Eisen* $K\beta_1$.

Platte	Fe : primär $K\beta_1$	Platte	Fe : sekundär $K\beta_1$	Platte	FeO : primär $K\beta_1$	Platte	FeO : sekundär $K\beta_1$	Platte	Fe_2O_3 : sekundär $K\beta_1$
84	1753.04	S 171	1753.04	S 166	1752.86	S 168	1752.90	S 173	1752.79
S 163	2.99	S 172	2.97	S 167	.93	S 169	.96	S 174	.85
S 165	.96					S 170	.94		
λ	1752.99	λ	1753.01	λ	1752.90	λ	1752.93	λ	1752.82

Tab. 44. Verschiebungen der Fe $K\alpha_1$, α_2, β_1-Linien.

	Platte	$K\alpha_2 : \Delta\lambda$	$K\alpha_1 : \Delta\lambda$	Platte	$K\beta_1 : \Delta\lambda$
FeO	T 4	0	0	Tab. 43	0.08
				T 5	— 0.07
				T 22	— 0.09
	$\Delta\lambda$	0	0	$\Delta\lambda$	— 0.08
	Δ Volt	0	0	Δ Volt	+ 0.3
Fe_2O_3	T 3	0	0	Tab. 43	— 0.18
				T 1	— 0.17
				T 2	— 0.15
	$\Delta\lambda$	0	0	$\Delta\lambda$	— 0.17
	Δ Volt	0	0	Δ Volt	+ 0.7

Tab. 45. *Eisen* K-Kante.

Platte	K_1 (Fe)	K_2 (Fe)	Platte	K_1 (FeO)	Platte	K_1 (Fe_2O_3)
S 13	1740.0	1738.6	S 186	1737.5	S 188	1737.0
S 14	39.6	.1	S 187	.4	S 189	6.6
127	.7					
128	40.0					
λ	1739.8	1738.3	λ	1737.5	λ	1736.8

Tab. 46. *Eisen* K-Kante (Fe).

Referenzlinien: Fe $K\beta_1$ und Ni $K\alpha_1$.

Platte	K_1	K_2	K_3?	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
T 39	1739.84	1737.98	1736.42	1734.8	1733.9	1733.2	1731.4	1728.6
T 40	.82	8.05	.43	5.1	.9			9.0
λ	1739.83	1738.02	1736.43	1735.0	1733.9	1733.2	1731.4	1728.8
$\nu/_R$	523.77	524.32	524.80	525.23	525.56	525.8	526.3	527.1
Δ Volt	—	7.4	13.9	19.8	24.2	27	35	45

Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
1723.5	1719.7	1717.1	1713.6	1709.6	1697.2	1692.4	1680.8
.5	.7	6.8	.5	.3	.9	.8	1.4
1723.5	1719.7	1717.0	1713.6	1709.5	1697.6	1692.6	1681.1
528.7	529.9	530.7	531.8	533.1	536.8	538.4	542.1
67	83	94	109	126	177	198	248

Tab. 47. *Eisen* K-Kante (FeO).

Platte	K′	Min.	K_1	K_2?	Min.	Max.	Min.	Max.
T 41	1739.54	1739.37	1737.55	1735.99	1735.2	1733.4	1732.0	1728.3
T 42	.56	.36	.59	.96	3	.0	1.8	.0
λ	1739.55	1739.37	1737.57	1735.98	1735.3	1733.2	1731.9	1728.2
$\nu/_R$	523.85	523.91	524.45	524.93	525.14	525.8	526.2	527.3
Δ Volt	8.1	7.3	—	6.5	9.3	18	23	39

Min.	Max.	Min.	Max.
1723.5			
.2	1716.1	1712.7	1709.4
1723.4	1716	1713	1709
528.8	531.0	532.1	533.1
59	89	103	117

Tab. 48. *Eisen* K-Kante (Fe_2O_3).

Platte	K′	Min.	K_1	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
T 43			1736.94	1734.9	1731.6	1730.9	1727.8	1723.1	1715.5
T 44	1739.4	1738.90	.79	.8	.5	.8	.8	.5	.7
λ	1739.4	1738.9	1736.87	1734.9	1731.6	1730.9	1727.8	1723.3	1715.6
$\nu/_R$	523.90	524.05	524.66	525.26	526.26	526.47	527.42	528.8	531.2
Δ Volt	10.4	8.3	—	8.1	21.6	25	37	56	88

27 Kobalt.

Tab. 49. Verschiebungen der Co $K\beta_1$-Linie.

	Platte	$K\beta_1 : \Delta\lambda$
Co_2O_3	T 20	— 0.07
	T 21	— 0.12
	$\Delta\lambda$	— 0.10
	Δ Volt	+ 0.5

Tab. 50. *Kobalt* K-Kante.

Platte	K_1 (Co)	K_2 (Co)	Platte	K_1 (Co_2O_3)	K_2? (Co_2O_3)
79	1604.9	1603.1	125	1602.9	
80	.8		126	3.1	1601.3
λ	1604.9	1603.1	λ	1603.0	1601.3

Tab. 51. *Kobalt* K-Kante (Co).

Referenzlinien: Co $K\beta_1$ und Cu $K\alpha_1$.

Platte	K_1	K_2	Min.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
T 33	1604.88	1602.77	1601.5	1600.0	1597.0	1594.8	1590.7	1585.5
T 34	.85	.64	.4	.3	.0	.8	.1	.6
λ	1604.87	1602.71	1601.4	1600.1	1597.0	1594.8	1590.4	1585.6
ν/R	567.82	568.58	569.05	569.51	570.61	571.4	573.0	574.7
Δ Volt	—	10.4	16.7	22.9	38	49	70	94

Max.	Max.	Min.	Max.
1578.9	1575.3	1571.3	1566.8
.5	.0	.4	.4
1578.7	1575.2	1571.4	1566.6
577.2	578.5	579.9	581.7
128	145	164	188

Tab. 52. *Kobalt* K-Kante (Co_2O_3).

Platte	K'	Min.	K_1	K_2?	Min.	Max.	Min.	Max.
T 35	1604.88	1604.73	1602.79	1601.13	1600.7	1599.2	1597.5	1594.5
T 36	.99	.86	.75	.07	.7	.4	.9	.5
T 37	.91	.76	3.02	.03	.5	.3	8.1	.7
T 38	.89	.71	2.86	.08	.5	.2	.1	3.9
λ	1604.92	1604.76	1602.86	1601.08	1600.6	1599.3	1597.9	1594.4
ν/R	567.80	567.85	568.53	569.16	569.33	569.79	570.3	571.5
Δ Volt	9.9	9.2	—	8.5	10.8	17.1	24	41

Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
1588.6	1582.9	1579.1	1575.0	1569.7	1562.4
.8	.8	.5	.0	.7	.4
.7	3.3				
9.2	2.8	.6	4.7	.9	.1
1588.8	1582.9	1579.4	1574.9	1569.8	1562.3
573.6	575.7	577.0	578.6	580.5	583.3
68	97	114	137	162	200

28 Nickel.

Tab. 53. *Nickel* K-Kante.

Platte	K_1 (Ni)	K_2 (Ni)	Platte	K_1 (NiO)
56	1485.0	1483.3	72	1483.9
57	.1	.7	73	.8
62	4.9	.3		
63	.8	.5		
λ	1485.0	1483.5	λ	1483.9

Tab. 54. *Nickel* K-Kante (Ni).

Referenzlinien: Ni $K\beta_1$ und Zn $K\alpha_1$.

Platte	K_1	K_2	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.*
T 28	1485.00	1483.28	1481.8	1481.3	1480.6	1478.5	1476.5	1473.3
T 29	.03	.22	2.1	.6	.6	.5	.7	.5
λ	1485.02	1483.25	1482.0	1481.5	1480.6	1478.5	1476.6	1473.4
ν/R	613.64	614.37	614.89	615.10	615.47	616.35	617.14	618.5
Δ Volt		9.9	16.9	19.7	24.7	37	47	66

Min.	Max.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
1467.9	1462.6	1458.9	1455.9	1451.4	1448.5	1445.9	1440.8	1436.2
.8	.8	.7	6.1	.7	7.8	6.7	1.7	5.0
1467.9	1462.7	1458.8	1456.0	1451.6	1448.2	1446.3	1441.3	1436
620.8	623.0	624.7	625.9	627.8	629.2	630.1	632.3	634.8
97	127	149	165	191	211	222	252	286

* Von W $L\alpha_1$ gestört.

Tab. 55. *Nickel* K-Kante (Ni_2O_3).

Platte	K_1	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Max.
T 80	1483.32	1482.0	1479.8	1478.9	1476.8	1472.9	1469.2	1466.7
T 81	.18	1.8	.9	.7	7.1	.9	.6	.6
λ	1483.25	1481.9	1479.9	1478.8	1477.0	1472.9	1469.4	1466.6
ν/R	614.37	614.93	615.76	616.22	616.97	618.7	620.2	621.3
Δ Volt	—	7.6	18.9	25.1	35	58	79	94

Min.	Max.	Min.	Max.	Min	Max.	Min.
1464.2	1461.5	1459.0	1457.4	1455.2	1450.9	1447.5
.2	.6	.3	.9	.3	.7	.6
1464.2	1461.5	1459.1	1457.6	1455.2	1450.8	1447.6
622.4	623.5	624.5	625.2	626.2	628.1	629.5
108	124	138	147	161	186	205

29 Kupfer.

Tab. 56. *Kupfer* K-Kante.

Platte	K_1 (Cu)	K_2 (Cu)	Platte	K_1 (CuS)
59	1377.7	1376.2	47	1377.5
60	.7	.3	48	.5
61	.7	.3		
λ	1377.7	1376.3	λ	1377.5

Tab. 57. *Kupfer* K-Kante (Cu).

Referenzlinien: Cu $K\beta_1$ und Zn $K\alpha_1$.

Platte	K_1	K_2	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
T 24	1377.62	1376.18	1375.3	1374.5	1373.8	1372.4	1370.4	1368.4
T 25	.68	.40	.3	.6	.7	.3	.5	.7
λ	1377.65	1376.29	1375.3	1374.5	1373.8	1372.3	1370.5	1368.6
ν/R	661.47	662.12	662.60	662.98	663.32	664.05	664.92	665.8
Δ Volt	—	8.9	15.3	20.5	25	35	47	59

Min.	Max.	Max.	Min.	Max.
1363.6	1360.0	1355.9	1354.7	1350.1
4.0	.5	6.3	.8	.1
1363.8	1360.2	1356.1	1354.7	1350.1
668.2	670.0	672.0	672.7	675.0
91	115	142	152	183

Tab. 58. *Kupfer* K-Kante (CuO).

Platte	K_1	K_2	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
T 26	1376.93	1376.08	1374.8	1373.4	1372.4	1370.6	1366.8
T 27	.93	5.95	.7	.4	.4	1.1	.8
λ	1376.93	1376.02	1374.8	1373.4	1372.4	1370.8	1366.8
ν/R	661.81	662.25	662.84	663.51	664.00	664.8	666.7
Δ Volt	—	5.9	13.9	23.0	30	40	67

Tab. 59. $K\beta_5$.

Metall	Platte	$K\beta_5$-Kante : λ	Oxyd	Platte	$K\beta_5 : \lambda$
Ti	B 35	2492.1	TiO_2	Tab. 15	2493.7
				B 34	.9
V	T 68	2264.4	V_2O_5	T 69	2266.2
Cr	T 70	2066.2	Cr_2O_3	T 71	2068.1
Mn	T 72	1892.6	MnO	T 73	1893.6
Fe	T 74	1740.0	Fe_2O_3	T 75	1741.1
Co	T 76	1604.9	Co_2O_3	T 77	1606.1
Ni	T 79	1485.0	Ni_2O_3	T 32	1485.7
Cu	T 78	1377.64			

Die Genauigkeit der Messungen. Bei der zur Justierung des Vakuumspektrographen angewandten Methode entstand, wie früher gezeigt, eine gewisse Gefahr, dass der Spektrograph nur für jene Wellenlänge justiert ist, die Cu $K\alpha_1$ entspricht. Die gute Übereinstimmung, die sich mit mehreren anderen wohlbekannten Wellenlängen ergab, zeigt doch, dass der Exzentrizitätsfehler sich auf keinen grösseren Wert belaufen kann.

Für die Berechnung der Verschiebung einer Linie, die mit dem Metall und seinem Oxyd als Strahlungsquelle aufgenommen wurde, bei fast gleicher Einstellung der verschiedenen Teile des Spektrographen und ansonst gleichen Verhältnissen, spielen dieser und ähnliche systematische Fehler keine Rolle. Entscheidend ist in diesem Fall die Genauigkeit der Abstandsbestimmung auf der Platte und der Winkelablesung am Spektrographen. Verschiedene Einstellungen einer Linie im Komparator pflegen innerhalb 0.003—0.008 mm zu schwanken (s. S. 36), was bei einer Durchschnittsdispersion von 15 X. E./mm einen Fehler von $\pm$ 0.02—0.06 X. E. in der Wellenlänge ergibt. Die Winkelablesungen dürften innerhalb 1″ sicher sein, was einem Fehler von etwa $\pm$ 0.01 X. E. in der Wellenlänge entspricht. Jede Wellenlängenbestimmung erfordert zwei Winkelablesungen und Komparatoreinstellungen für zwei Linien, von denen die eine doch immer Cu $K\alpha_1$ (oder α_2) war. Da die verschiedenen Fehler in willkürlichen Richtungen liegen können, wird der wahrschein-

liche Fehler für die relative Wellenlängenbestimmung einer Linie sich auf etwa $\pm$ 0.03—0.07 X.E. belaufen.

Eine eingehende Diskussion der systematischen Fehler, die bei der Anwendung eines Konkavkristalls auftreten, findet sich in SANDSTRÖMS (*59*) und INGELSTAMS (*29*) Dissertationen. Tatsächlich ergibt ja die *Johann*-Methode keine exakte Fokussierung längs des Rowlandskreises, sondern es stellt sich ein gewisser Fokussierungsdefekt ein, der für den 90 -Glanzwinkel Null ist und mit der Abnahme des Glanzwinkels wächst. Der mathematische Ausdruck für diesen Defekt b ist von JOHANN (*31*) berechnet.

$$b = \frac{o^2}{16\,r} \cdot cot\ \varphi \tag{8}$$

r ist der Radius des Rowlandskreises, o die Öffnung des Kristalls und φ der Glanzwinkel. Die solcherart entstandene Verbreiterung erfolgt in der Richtung kürzerer Wellen. In entgegengesetzter Richtung gehen dagegen zwei andere Verbreiterungen. Wenn, wie bei unserer Untersuchung, der Film längs dem Rowlandskreis angebracht wird, so treffen die Strahlen unter einem Winkel, der dem Glanzwinkel gleich ist, auf den Film. Die Verbreiterung b′, die dadurch entsteht, ist, wenn wir die Dicke der photographischen Emulsion mit d bezeichnen:

$$b' = d\ cot\ \varphi \tag{9}$$

Ferner verursacht die Höhenausdehnung des Brennflecks eine Verbreiterung b″: berechnet man diese für unsere Aufstellung erhält man[1]

$$b'' = \frac{h^2}{2cos\ \varphi \cdot (2rsin\ \varphi + a)} \tag{10}$$

wobei h die Höhe des Brennflecks und a der Abstand des Brennflecks vom Kristall ist.

In der Regel war die Öffnung des Kristalls 8—10 mm. Im ungünstigsten Fall bei Sekundäraufnahmen ist die Höhe des Brennflecks vielleicht 3 mm gewesen. Unsere drei Formeln ergeben danach folgende Mittelwerte für die Verbreiterungen.

[1] SANDSTRÖM (*58, 59*) hat diese Verbreiterung für die gleiche Aufstellung berechnet. Eine vom Verfasser und FLEMBERG durchgeführte Umrechnung seiner Formel zeigt doch, dass sie das obenstehende Aussehen haben muss.

Tab. 60.

$r = 500$ mm, $o = 9$ mm, $d = 0.012$ mm, $h = 2$ mm, $a = \frac{167}{\sin 2\varphi}$ mm.

φ	b mm	b′ mm	b″ mm	b′ + b″ mm
30°	0.018	0.021	0.003	0.024
60°	0.006	0.007	0.004	0.011

Wir erhalten also eine gewisse Asymmetrie nach der Langwellenseite hin, aber alle drei Verbreiterungseffekte sind auf Grund der benutzten grossen Dispersion gering, verglichen mit der Breite der Spektrallinien selbst, deren Halbwertebreiten von einer Grössenordnung von 0.4 mm sind.

Bei der zur Aufnahme der Absorptionsspektren angewandten Methode kann sich ein Fehler einstellen, wenn sich der primäre und der sekundäre Brennfleck nicht in gleicher Höhe befinden. Die weiter oben beschriebenen experimentellen Anordnungen dürften von solcher Art sein, dass ein grösserer Höhenunterschied nicht in Frage kommen kann. Der Fehler lässt sich nach Formel (10) berechnen. Aus Tab. 60 geht dabei hervor, dass selbst ein so grosser Höhenunterschied wie 2 mm keine bedeutendere Abstandsänderung auf dem Film verursacht als eine solche, die bei der angewandten Dispersion höchstens 0.01 X. E. entspricht.

Für den Topas 101 ist, wie oben erwähnt, die Gitterkonstante aus kristallographischen Angaben errechnet und also nicht so genau bekannt. Ausserdem kann die Krümmung der Kristalle eine Änderung der Gitterkonstante hervorrufen, der man nicht so leicht habhaft werden kann. Berechnet man auf ähnliche Weise wie SANDSTRÖM (*59*), was ein Fehler in der Gitterkonstante ausmacht, findet man, dass in unserem Fall der Fehler sich auf mehrere X-Einheiten belaufen müsste, um einen Fehler von 0.01 X. E. in dem gesuchten Wellenlängenwert zu erzeugen.

Wir sehen also, dass die in dieser Untersuchung angewandte grosse Dispersion zur Folge hat, dass die systematischen Fehler von untergeordneter Bedeutung bleiben. Die Genauigkeit unserer Wellenlängenwerte bestimmt sich nach der Exaktheit der Wellen-

längen der Referenzlinien und nach der Möglichkeit, die Abstände auf den Filmen genau zu messen.

Die benutzten Referenzlinien sind sehr genau bestimmt (mehr darüber weiter unten), und die Fehler bei den Wellenlängenwerten — welche Fehler vielleicht auch unter die systematischen zu rechnen sind — dürften nicht grösser als ein paar 0.01 X. E. sein.

Die Genauigkeit der Komparatormessungen wurde in einem früheren Paragraphen besprochen. Zwei andere Faktoren beeinflussen ausserdem die Abstände, nämlich die Temperaturänderungen während der Belichtung und die Schrumpfung der Filme nach dem Entwickeln. Eine Korrektion für Temperaturänderungen wurde nicht eingeführt; statt dessen wurde dafür gesorgt, dass solche Schwankungen so gering wie möglich blieben Mit Ausnahme einiger langer Exponierungen betrugen die Temperaturschwankungen stets weniger als 0.5° C. Was die Schrumpfung des Films betrifft, so hat INGELSTAM (29) gezeigt, dass der *Agfa* Laue-film, der hier benutzt wurde, zwar mit im Höchstfalle einigen Promille schrumpft, dass aber diese Schrumpfung gleichmässig ist, weswegen sie bei relativen Messungen keine Rolle spielt.

Als ungefähre Fehlergrenzen für die mit der Konkavkristallmethode erhaltenen Werte können wir darum ansetzen:

für Linienverschiebungen	$\pm$ 0.04 X. E.
» Absorptionskanten	$\pm$ 0.15 X. E.
» Feinstruktur in einigem Abstand von den Kanten	$\pm$ 0.5—1 X. E.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Vergleichung der Primär- und Sekundärmethode. Bringt man ein Element auf einer Antikathode an und setzt es einem Kathodenstrahlenbombardement aus, so kann das Element, vor allem auf Grund der hohen Temperatur, die immer im Brennfleck herrscht, eine Reihe von Veränderungen erleiden. LINDH und LUNDQUIST (*43*) z. B. haben gezeigt, dass bei der Aufnahme der $K\beta_1$-Linie des Schwefels mit Ag_2S auf Kupfer-, Eisen- und Aluminiumantikathoden sich sowohl die Struktur der Linie als auch ihr Wellenlängenwert ändert. Um solche Umwandlungen zu vermeiden, muss man, wie gerade die soeben genannten Verfasser gewiesen haben, Sekundärstrahlungsröhren benutzen. Frühere Präzisionsmessungen der Linienwellenlängen der hier untersuchten Elemente wurden indes mit Primärstrahlung ausgeführt, weshalb es von grossem Interesse ist, die beiden Methoden zu vergleichen.

Die chemischen Veränderungen, die in erster Hand in Frage kommen, wenn man ein reines Metall und sein Oxyd als Strahlungsquelle anwendet, sind Oxydation und Reduktion Diese Untersuchung zeigt nun, dass mehrere Linien sich verschieben, sobald man das reine Element gegen ein Oxyd als Strahlungsquelle austauscht (näheres hierüber im folgenden Paragraphen). Prüfen wir die Tabellen, die Messungen der Linienwellenlängen mit dem Vakuumspektrographen enthalten, so finden wir, dass an einigen Stellen ein deutlicher Unterschied der Werte vorliegt, der darauf beruht, ob die fragliche Linie mit der Primär- oder der Sekundärmethode gemessen wurde. Zur besseren Übersicht geben wir die Zusammenstellung einiger solcher Werte in der folgenden Tabelle 61.

Tab. 61.

λ	$K\alpha_1$		$K\beta_1$	
	primär	sekundär	primär	sekundär
Cr			2080.59	2080.69
Mn	2097.50	2097.59	1906.18	1906.36

Für Cr $K\beta_1$ und Mn $K\alpha_1$ liegt die Differenz der Werte kaum ausserhalb der Fehlergrenzen, während bezüglich Mn $K\beta_1$ kein Zweifel herrschen kann, dass eine Veränderung des Mangans bei der Primäraufnahme eingetreten ist, so dass eine Verschiebung des Wellenlängenwertes entstand. Die Veränderung dürfte mit grösster Wahrscheinlichkeit als Oxydation bezeichnet werden können. Zu bemerken ist, dass die Exponierungszeit für die Primäraufnahme der Hauptlinien sehr kurz war, weswegen im allgemeinen eine eventuelle Oxydation in dieser Zeitspanne nicht weit fortschreiten konnte. Bei der Aufnahme von $K\beta_5$ mit dem Konkavkristallspektrographen belief sich die Exponierungszeit mit der Primärmethode auf mindestens 3 Stunden. Es erwies sich hierbei als ganz unmöglich, das Spektrum des reinen Elementes frei von dem des Oxyds zu erhalten. Auch in diesem Fall schien das Mangan (Kalium und Calcium ausgenommen) das leichtest oxydierbare Element zu sein. Bei Vanadium, wo die Verschiebung von $K\beta_5$ gross ist, kann man sogar eine Auflösung von $K\beta_5$ des reinen Elementes und eines Oxyds im Spektrum des »reinen» Elementes erkennen, Fig. 15.

Es finden sich also starke Voraussetzungen für die Annahme, dass bei vielen der hier behandelten Elemente eine Umwandlung im Brennfleck unter Kathodenstrahlenerregung eintritt, wobei eine Verschiebung der Wellenlängenwerte entsteht, die beträchtlich grösser ist als jene Fehler, mit denen man bei Präzisionsmessungen rechnen muss. Prüft man ältere Präzisionsmessungen auf diesem Gebiet, so findet man auch eine Reihe Abweichungen von den hier für das reine Element mit der Sekundärstrahlenmethode bestimmten Wellenlängenwerten, Abweichungen, die sich nicht als reine Messfehler erklären lassen. Vergleiche z. B. die in SIEGBAHNS »Spektroskopie der Röntgenstrahlen» angeführten Werte für Ti und Mn.

Es gibt jedoch eine jüngere Präzisionsbestimmung der K-Emissionslinien der Elemente 22 Ti—32 Ge, die schon genannte Arbeit von BEARDEN und SHAW (*6*) 1935, welche in allen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Werten zeigt. Die genannten Verfasser haben sich zwar der Primärstrahlenmethode bedient, sind aber dabei von dem reinen Element auf einer Kupferantikathode ausgegangen. Starke Gründe sprechen dafür, dass bei ihrer Untersuchung keine Oxydation eingetreten ist. Dies geht vor allem daraus hervor, dass keine von jenen Eigenheiten — besonders mit Rücksicht auf β' und β_5' —, die das Kβ-Spektrum des reinen Elementes von dem des Oxyds scheiden, in den von ihnen gemessenen Spektren zu finden sind. Da die Messgenauigkeit dieser Verfasser bedeutend grösser sein dürfte als die, auf die unsere Untersuchung, was die Bestimmung der Linienwellenlängen betrifft, sich berufen darf, so müssen die Werte jener Arbeit als die sichersten angesehen werden. Wo die fraglichen Linien als Referenzlinien benutzt wurden, wurden deshalb BEARDEN und SHAWS Werte eingesetzt. Die meisten dieser Werte findet man in Tab. 70 wieder.

Übersicht der Verschiebungen. Wie in der Einleitung bemerkt, wurden schon früher eine Reihe Versuche gemacht, um Verschiebungen der Hauptlinien auf Grund chemischer Bindung für die Elemente nachzuweisen, die hier untersucht werden. Die meisten dieser Versuche fielen negativ aus, was teils auf der Anwendung der Primärstrahlungsmethode beruht — was, wie wir im vorigen Paragraphen gezeigt haben, misslich ist, — teils darauf, dass die Messgenauigkeit nicht zureichte, um eindeutige Resultate zu geben. Die früher besprochenen Anordnungen des Konkavkristallspektrographen lassen eine völlig sichere Feststellung auch sehr kleiner Verschiebungen zu. Die mit diesem Spektrographen direkt gemessenen Werte der Verschiebungen stimmen sehr befriedigend mit jenen überein, die mit dem Vakuumspektrographen erhalten wurden. In Fig. 9 sind einige mit der Konkavkristallmethode aufgenommene Filme wiedergegeben, die deutlich die Realität der Verschiebungen zeigen.

In der folgenden Tabelle 62 wird eine Übersicht aller gemessenen Verschiebungen von sowohl Linien als K-Kanten gegeben.

Die Verschiebung von $K\beta_5$ ist nicht direkt gemessen. Es war nämlich nicht möglich, diese Linie mit der Sekundärstrahlungsmethode innerhalb angemessener Belichtungszeiten zu erhalten. Sie wurde deshalb primär aufgenommen. Wie oben dargelegt, oxydiert das reine Element teilweise bei einer solchen Aufnahme, weshalb $K\beta_5$ des reinen Elementes nicht erhalten werden konnte. Die Verschiebung wurde statt dessen als die Differenz des vom Verfasser gemessenen Oxydwertes und des von BEARDEN und SHAW gemessenen Wertes für das reine Element angegeben.

Tab. 62.

Übersicht der Verschiebungen der K-Diagrammlinien sowie der K_1-Kanten.

	$K\alpha_2$		$K\alpha_1$		$K\beta_1$		$K\beta_5$		K_1-Kante	
	$\Delta\lambda$	Δ Volt	$\Delta\lambda$	Δ Volt	$\Delta\lambda$	Δ Volt	$\Delta\lambda$	Δ Volt	$\Delta\lambda$	Δ Volt
Cu → CuO									— 0.7	+ 4.7
Ni → Ni_2O_3	0		0		0		+ 0 2	— 1.1	— 1.8	+ 9.9
Co → Co_2O_3	0		0		— 0.10	+ 0.5	+ 0.5	— 2.4	— 2.0	+ 9.7
Fe → FeO	0		0		— 0.08	+ 0.3			— 2.3	+ 9.2
→ Fe_2O_3	0		0		— 0.17	+ 0.7	+ 0.6	— 2.5	— 3.0	+12.1
Mn → MnO	+ 0.01	0	— 0.11	+ 0.3	— 0.28	+ 1.0	+ 0.4	— 1.4	— 1.6	+ 5.4
→ MnO_2	+ 0.10	— 0.3	— 0.02	+ 0.1	— 0.28	+ 1.0			— 2.6	+ 9.0
→ $KMnO_4$	+ 0.19	— 0.5	+ 0.15	— 0.4	+ 0.21	— 0.7			— 5.3	+18.5
Cr → Cr_2O_3	+ 0.09	— 0.2	+ 0.01	0	— 0.21	+ 0.6	+ 1.6	— 4.6	— 3.6	+10.4
→ K_2CrO_4	+ 0.36	— 0.9	+ 0.37	- 0.9	+ 0.35	— 1.0			— 6.1	+17.6
V → V_2O_3	+ 0.07	— 0.14	+ 0.11	— 0.22	+ 0.15	— 0.35			— 5.9	+14.1
→ V_2O_5	+ 0.14	— 0.28	+ 0.27	— 0.54	+ 0.20	— 0.47	+ 1.3	— 3.1	— 7.0	+17.0
Ti → TiO_2	+ 0.18	— 0.30	+ 0.42	— 0.69	+ 0.12	— 0.24	+ 0.8	1.6	— 6.2	+12.3
Ca → CaO	+ 0.25	— 0.27	+ 0.37	— 0.41	0?				— 2.6	+ 3.4
K → K_2SO_4	0?		0?		0?				— 3.0	+ 3.2

Auch nachdem BÄCKLIN (*8*) gezeigt hatte, dass tiefer liegende Niveaus der Elektronenhülle von der chemischen Bindung beeinflusst werden, war man allgemein der Auffassung, dass die bei der Entstehung der $K\alpha_{1,2}$-Dublette mitwirkenden Niveaus — bei

den Elementen der vierten Reihe des periodischen Systems — so geschützt lägen, dass eine messbare Verschiebung dieser Linien kaum auftreten könnte. Die missglückten Versuche, eine solche Verschiebung nachzuweisen, trugen natürlich dazu bei, diese Auffassung zu stärken. Sehen wir indes auf Tab. 62, so finden wir eine ganze Anzahl solcher Verschiebungen, zum Teil überraschend grosse, z. B. für CaO, TiO_2, K_2CrO_4 usw.

Die Verschiebung von $K\alpha_{1,2}$ liess sich bis 25 Mn verfolgen, die von $K\beta_1$ bis 27 Co und die von $K\beta_5$ bis 28 Ni. Dass die Verschiebungen abnehmen und verschwinden, wenn man sich Kupfer nähert, liess sich ja erwarten, da beim Kupfer die $M_{IV,V}$-Schale völlig mit Elektronen belegt ist. Für Kalium liessen sich keine Verschiebungen wahrnehmen, und auch nicht für $K\beta_1$ des Calciums. Nun ist es ja recht schwierig, mit Kalium zu arbeiten, da es so unerhört schnell an der Luft oxydiert. Wie oben für die Absorptionsschichten beschrieben, wurden sowohl Kalium als Calcium mit Apiezon- oder Paraffinöl gegen die Luft geschützt. Das Öl liessen wir, soweit es nicht verdunstete, während der Belichtung auf der Sekundärstrahlungsfläche sitzen. Es konnte mit Sicherheit festgestellt werden, dass ein grosser Teil dessen, was vom Kalium nach der Belichtung übergeblieben war, metallisch war. Eine gewisse Oxydierung lässt sich doch kaum vermeiden. Eine bedeutende Verschiebung der Linien müsste jedoch eine Verbreiterung der Linien des teilweise oxydierten reinen Elementes ergeben haben — eine solche Verbreiterung liess sich aber nicht beobachten. Die Untersuchungen anderer Autoren, z. B. Lundquist (*47*) und Tazaki (*69, 70*), bekräftigen auch, dass eine grössere Verschiebung der Kaliumlinien nicht vorkommt.

Über den allgemeinen Verlauf der Verschiebungen lässt sich Folgendes sagen. Für die $K\alpha_{1,2}$-Dublette nehmen die Verschiebungen zu, wenn man von Mangan aus auf die niedrigeren Atomnummern zugeht, aber, was wohl zu beachten ist, mehr für α_1 als für α_2. Für die Elemente in der dritten Reihe des periodischen Systems, die von Johnson (*32*) genau untersucht sind, verschieben sich α_1 und α_2 durchgängig gleich viel. Hier dagegen ist z. B. die Verschiebung von Ti $K\alpha_1$ in TiO_2 gut doppelt so gross als für $K\alpha_2$. Die Verschiebung von $K\beta_1$ nimmt zuerst zu, mit Ausgang von Kobalt gegen die niedrigeren Atomnummern

zu, um dann nach der Passierung von Mangan und Chrom wieder abzunehmen. Kommt man zu Titan und Calcium herunter, ist sie sogar bedeutend geringer als für $K\alpha_1$ und auch $K\alpha_2$. Dies ist bemerkenswert, da man daraus folgern müsste, dass die chemische Bindung einen grösseren Einfluss auf das $L_{II, III}$-Niveau dieser Elemente als auf das $M_{II, III}$-Niveau hat. JOHNSON fand ferner als eine allgemeine Regel für die von ihm untersuchten Elemente, dass die Verschiebung negativ für Kationen, auch für Zentralatome in Radikalen, (z. B. Al in Al_2O_3 und Na_3AlO_3) und positiv für Anionen ist. Für die hier untersuchten Elemente gilt anscheinend diese Regel nicht, da die meisten Verschiebungen positiv sind. Für Mangan und Chrom $K\beta_1$ sind die Verschiebungen für die einfachen Oxyde negativ, während sie, sobald das Element in einem Radikal gebunden ist, wie in $KMnO_4$ und K_2CrO_4, positiv erscheinen. Es muss doch darauf hingewiesen werden, dass die Valenzen der Elemente in Oxyden und Radikalen bei diesen zwei Fällen sehr ungleich sind.

Die Linienbreite und die Linienasymetrie dieser Elemente und ihrer Oxyde sind von PARRATT (*53, 54*) und BEARDEN und Mitarbeitern (*6, 50, 56*) untersucht worden. Die grosse Asymetrie einiger der Linien deutet darauf, dass sie aus mehreren unseparierten Komponenten bestehen, deren relative Intensitäten und Lagen für das Metall und die Oxyde nicht ganz gleich sind. Es liegt nahe zu versuchen, ob man die Verschiebungen auf die Veränderungen in der Breite und Asymetrie der Linien zurückführen kann. Natürlich müssen diese Tatsachen etwas mit einander zu tun haben, aber es dürfte unmöglich sein, die Verschiebungen nur mit diesen Veränderungen zu erklären.

Die Verschiebungen der K_1-Kanten stimmen im grossen und ganzen mit den von LINDH (*40—42*) gefundenen überein und zeigen die von ihm nachgewiesenen charakteristischen Züge: sie nehmen mit sinkender Atomnummer zu und wachsen bei ein und demselben Element mit dessen steigender Valenz.

Die Absorptionskanten. Die K-Absorptionskante der Metalle der Eisengruppe erweist sich bei hinreichender Auflösung als aus mehreren Kanten bestehend. Nur wenige frühere Untersuchungen haben diese Kantenstruktur aufgezeigt. Unter diesen

sollen die schönen Aufnahmen mit dem Doppelkristallspektrometer, die von BARNES (4) und von BEEMAN und FRIEDMAN (7) ausgeführt wurden, speziell erwähnt werden. Es ist interessant, die Intensitätskurven dieser Verfasser mit den hier wiedergegebenen Photometerkurven zu vergleichen, denn bei einer solchen Vergleichung stellt sich heraus, dass es möglich ist, mit einem Kristall und photographischer Aufnahme Resultate zu erhalten, die sich neben die mit dem Doppelkristall und der Ionisationskammer erzielten stellen lassen.

BARNES hat die Wellenlängenwerte nur so angegeben, dass er auf die Kurven eine Skala einlegte, die eine recht genaue Ablesung der Wellenlängen gestattet. BEEMAN und FRIEDMAN haben die Wellenlänge für die K_1-Kante angeführt. Die Übereinstimmung der in dieser Arbeit erhaltenen Werte und der Werte der genannten Verfasser ist, wie aus Tab. 63 hervorgeht, völlig befriedigend.

Tab. 63.

K_1-kante λ	Verfasser	Barnes	Beeman u. Friedman
Cu	1377.65	1377.7	1377.7
Ni	1485.02	1484.9	1485.2
Co	1604.87	1604.7	1604.9
Fe	1739.83	1739.6	1739.9
Mn	1892.54	1892.4	

In Fig. 10 sind die Photometerkurven sämtlicher untersuchten Absorptionsgrenzen wiedergegeben. Alle Kanten zeigen eine mehr oder minder komplizierte Natur. Studieren wir zunächst die Kanten der reinen Elemente, so finden wir, dass sie im grossen und ganzen aus zwei Kanten für die Elemente Cu bis Cr, und aus dreien für V bis K bestehen. Näher auf die relative Intensität der verschiedenen Kanten einzugehen, unterlassen wir, da die Dicke der angewandten Absorptionsschicht und die Exponierungszeit von entscheidender Bedeutung für diese Frage ist. Die Schwierigkeit, hinreichend dünne Absorptionsschichten zu erhalten, hat bewirkt, dass die K_1-Kante des Kaliums sich vermutlich ausbreiten durfte — auf Kosten der übrigen Kanten.

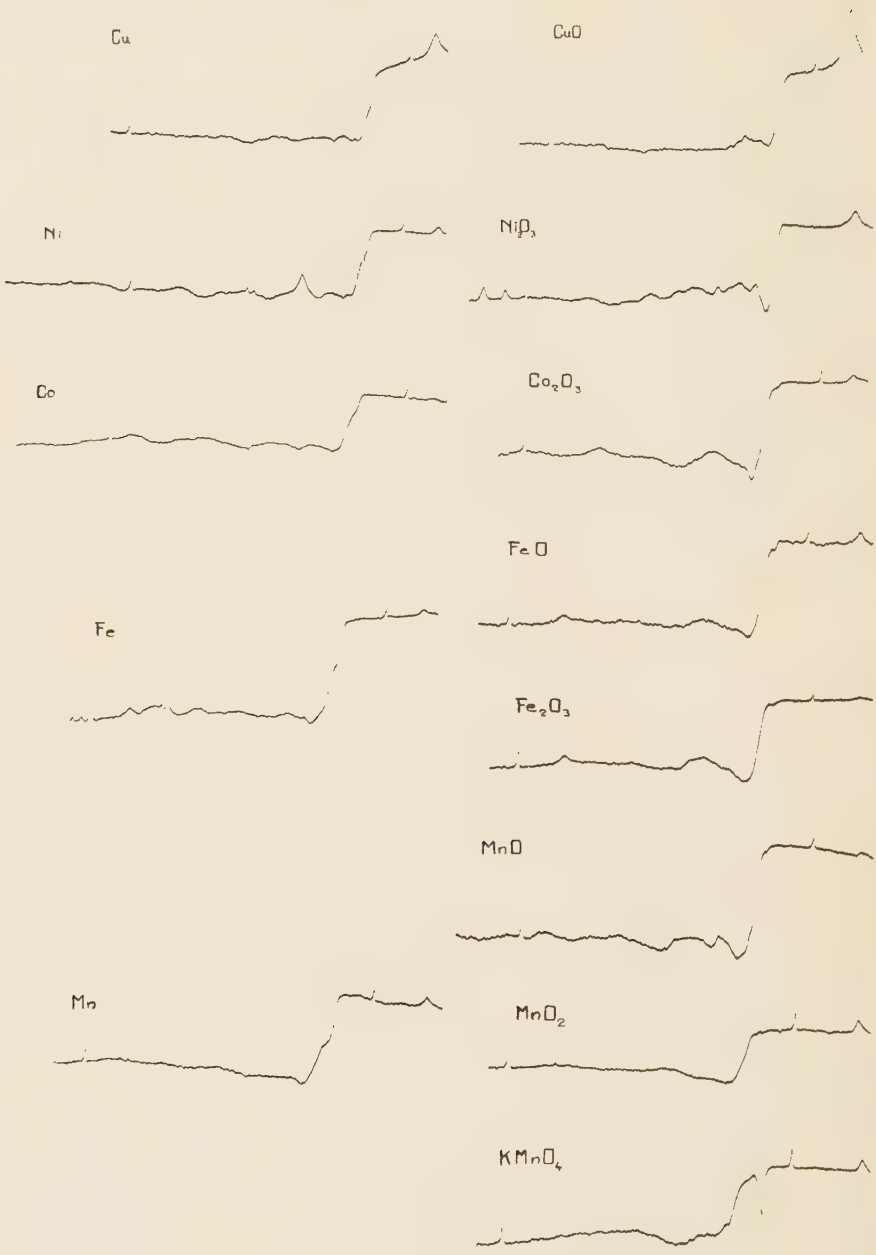

Fig. 10 a. Photometerkurven der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 29Cu—25Mn (Vergrösserung 1,5 fach).

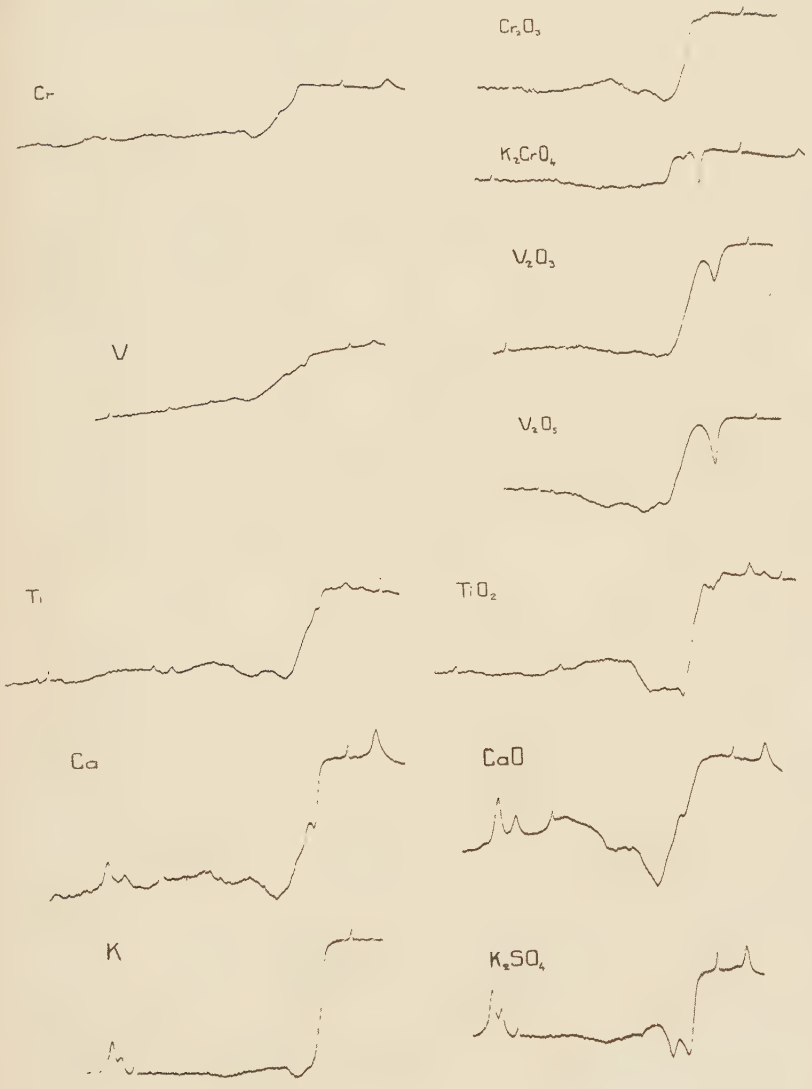

Fig. 10 b. Photometerkurven der K-Absorptionsgrenzen der Elemente 24Cr—19K (Vergrösserung 1,5 fach).

Für ein eingehenderes Studium der Kanten bedienen wir uns des modifizierten MOSELEY-Diagramms. Gleichwie IDEI wählen wir als Basislinie eine Gerade, die dem zu untersuchenden Teil der Moseley-Kurve nahe folgt. Wir wählen

$$\sqrt{\nu/R}_{mod} = 0.937\ Z - 1.510.$$

$\sqrt{\nu/R}_{exp} - \sqrt{\nu/R}_{mod}$ tragen wir als Ordinate in einem Diagramm mit der Atomnummer Z als Abszisse ab, Fig. 11. Wie bekannt, gibt sich der Aufbau der Elektronenhülle durch Knicke

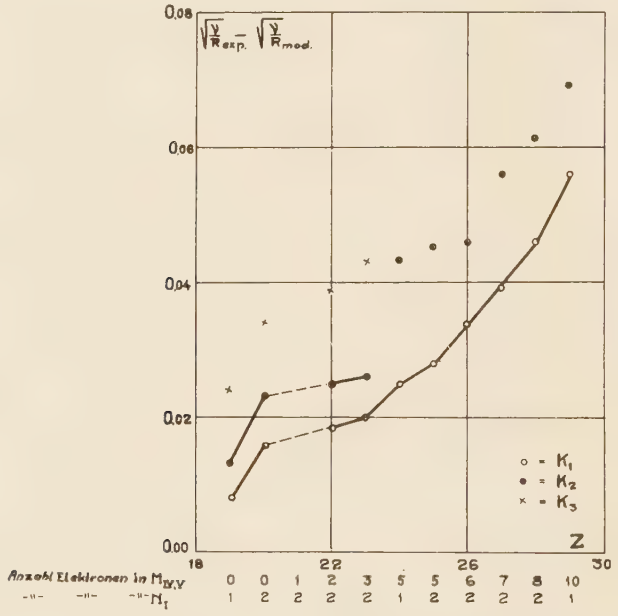

Fig. 11. Modifiziertes Moseley-Diagramm der K-Kanten der Elemente 19K—29Cu.

in dem gleichmässigen Verlauf der modifizierten Moseley-Kurve zu erkennen. Alle die behandelten Elemente haben die Elektronenschalen bis $M_{II, III}$ mit Elektronen vollbelegt. Unter der Abszissenachse der Kurve ist die Anzahl der Elektronen der $M_{IV, V}$- und der N_I-Schalen, die sich im Aufbau befinden, angegeben. Es scheint, als ob die Kurve für die K_1-Kanten im Detail

den Aufbau der $M_{IV, V}$-Schale wiedergebe — wenn dies auch die Genauigkeit etwas hart pressen heisst.

Betrachten wir die übrigen Kanten, so ist es deutlich, dass die dritte, die für die Elemente V bis K hinzukommt, eigentlich nicht die mit K_3 bezeichnete, sondern K_2 ist. K_3 gehört offenbar mit K_2 der nächst höheren Elemente zusammen, während K_2 der niedrigeren Elemente am ehesten eine Aufspaltung von K_1 zu sein scheint.

Die Absorptionskanten der Oxyde sind oft weniger kompliziert als die der reinen Elemente. Die Anzahl der Kanten schwankt ziemlich unregelmässig, aber ist oft um eine geringer als die des entsprechenden Elementes.

Die meisten Absorptionskanten wurden auch mit dem Vakuumspektrographen gemessen. Die mit diesem erzielte Auflösung reicht nicht hin, die ganze Struktur in der Kante hervortreten zu lassen, aber die gute Übereinstimmung zwischen den mit den beiden Spektrographen gemessenen K_1-Kanten stützt die Zuverlässigkeit der mit dem Konkavkristallspektrographen erhaltenen Kantenwerte auf das beste.

Vergleichung der K_1-Kanten und der K-Emissionslinien. Schon in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, dass eine Vergleichung der Wellenlängen der Absorptionskante und der Emissionslinien eines und desselben Elementes zeigt, dass eine gewisse Unsicherheit in den bisherigen Ergebnissen herrscht. Natürlich spielt hier die Unsicherheit in den Wellenlängenwerten der K-Kanten die grösste Rolle, da es in der Natur der Sache liegt, dass die Messgenauigkeit für Linien bedeutend grösser als die für Kanten ist. Mit Benutzung der bei dieser Untersuchung erhaltenen Werte ist es möglich, eine Vergleichung anzustellen, die bedeutend günstiger ausfallen dürfte, da die Messgenauigkeit für die Kanten erhöht ist und ausserdem die Kanten in den meisten Fällen mit $K\beta_1$ als der einen Referenzlinie gemessen wurden.

Wir tragen die Differenz von ν/R der K_1-Kante — für welche die von uns erhaltenen Werte angewandt werden — und ν/R teils für $K\beta_1$ und teils für $K\beta_5$ — für welche die in Tab. 70 zusammengefassten Werte dienen — in einem Diagramm als

Funktion der Atomnummer auf, Fig. 12. Zum Vergleich zeichnen wir jene Werte der ν/R-Differenz ein, die sich ergeben, wenn wir die in SIEGBAHNS »Spektroskopie der Röntgenstrahlen» angeführten K-Kantenwerte mit den eben genannten Linienwerten kombinieren. Die mit den neubestimmten K_1-Werten erhaltenen Punkte schliessen sich sehr schön zu einer schwach gebogenen Kurve aneinander, während die älteren Messungen

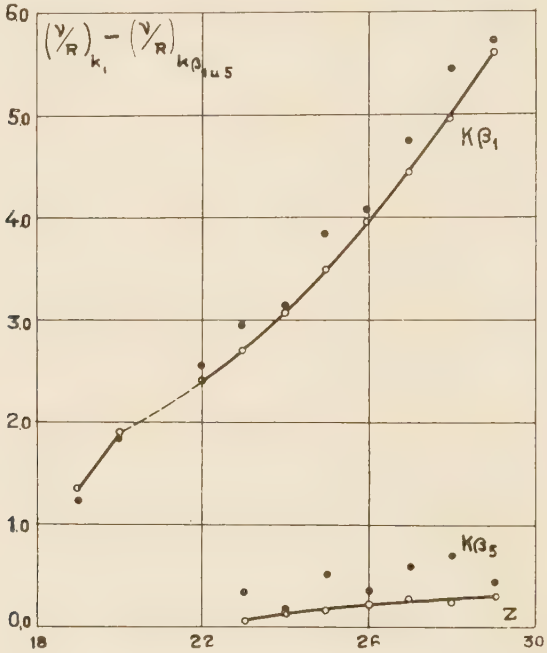

Fig. 12. Vergleichung der K_1-Kante mit den $K\beta_{1,5}$-Linien der Elemente 19K—29Cu.

Punkte ergeben, die einen erheblich unregelmässigeren Verlauf bilden. Dass diese letzteren Punkte höher als die ersteren liegen, beruht natürlich darauf, dass die K-Absorptionsgrenze in älteren Messungen nicht in mehrere Kanten aufgelöst ist.

Indes lässt sich eine noch interessantere Vergleichung der K_1-Kante und der $K\beta_5$-Linie anstellen.

Durch Anwendung von FERMIS Statistik auf die Elektronen der Metalle kann man, wie zuerst PAULI und SOMMERFELDT gezeigt haben, eine ganze Reihe von Eigenschaften der Metalle

erklären. Diese statistische Elektronentheorie wurde später von einer grossen Anzahl Forscher weiter entwickelt, z. B. von KRONIG, BRILLOUIN, SLATER u. a. Die Theorie setzt voraus, dass die äussersten Elektronen des Metalls, die Valenzelektronen, als sehr locker an das Atom gebunden betrachtet werden können, so dass sie im Metallgitter »fast frei» sind. Diese Elektronen entsprechen dabei im Metall Energieniveaus, die in der Praxis kontinuierliche Bänder bilden. Die inneren, fest an das Atom gebundenen Elektronen, entsprechen im Metall Niveaus, die relativ scharf sind. Wir reproduzieren ein Bild von SKINNER

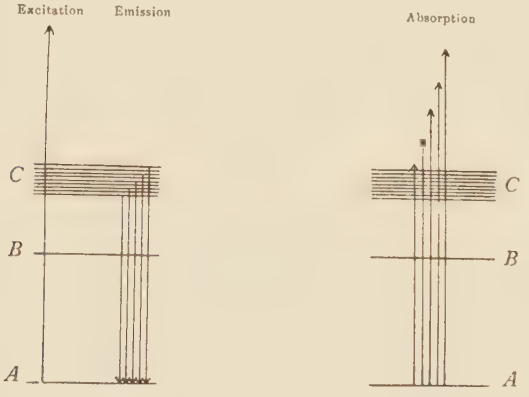

Fig. 13. Excitation, Emission und Absorption im Metall (Nach *Skinner [66]*).

(*66*), das dieses Verhältnis anschaulich macht, Fig. 13. In dieser Figur entsprechen A und B Röntgenniveaus im Metall, die in der Praxis die gleichen wie die der inneren Elektronenniveaus des freien Atoms sind. C ist das von den Valenzelektronen besetzte Band der Energieniveaus. Oberhalb C bilden »leere» Niveaus bei den Metallen eine fast ununterbrochene Fortsetzung der besetzten Niveaus. Das Übergangsbereich zwischen den besetzten und den leeren Niveaus ist für Metalle bei Zimmertemperatur nur etwa 0.1 eV.

Sobald ein Elektron von A oder B entfernt wird, kann ein Übergang eines Elektrons von einen der C-Niveaus erfolgen, und da man stets eine grosse Zahl solcher Übergänge beobachtet, wird das Ergebnis ein Emissionsband, das dem Energieband C

entspricht. Der Theorie folgend ist die Begrenzung von C nach oben relativ scharf, weswegen das Emissionsband gegen die Kurzwellenseite zu von einer Kante begrenzt werden wird.

Wenn nun statt dessen Röntgenstrahlen auf das Metall treffen und eine Absorption eintritt, wird ein Elektron von A oder B zu einem der leeren Energieniveaus oberhalb C übergehen. Die Begrenzung dieser leeren Niveaus nach unten, nach C zu, ist ebenfalls scharf, weswegen die Absorption von einer Kante gegen die Langwellenseite zu begrenzt werden wird. Weil nun das Übergangsbereich zwischen den besetzten Niveaus C und den leeren Niveaus oberhalb C nur von der Grössenordnung 0.1 eV ist, so werden offenbar die Absorptions- und Emissionskanten in der Praxis zusammenfallen. Verfasser (*60*) hat früher zeigen können, dass die L_{III}-Kanten für Mg und Al die gleiche Wellenlänge wie die Kanten des L_{III}-Emissionsbandes haben.

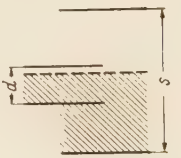

Fig. 14. Überlagerung des 3d-Bandes mit dem 4s-Band in Ni (nach *Fröhlich [23]*).

$K\beta_5$, das den Übergang $K—M_{IV,V}$ repräsentiert, muss für die Metalle der Eisengruppe ein solches Emissionsband sein. Zwar können die Elektronen der $M_{IV,V}$-Schale nicht als Valenzelektronen — wenigstens nicht alle — bezeichnet werden, aber für diese Übergangsmetalle — d. h. Metalle, bei denen eine innere Schale unter Aufbau ist — lässt die Theorie schliessen, dass das den 3d-Elektronen entsprechende Energieband das den Valenzelektronen entsprechende 4s-Band überlagert, und zwar in solchem Grad, dass die obere Grenze der besetzten Niveaus gemeinsam für das 3d- und das 4s-Band wird, Fig. 14.

Auf S. 72 wurde erwähnt, dass es nicht möglich sei, die $K\beta_5$-Linie des reinen Elementes zu messen, da die Oxydation des Metalls sich nicht vermeiden lässt. Es dürfte doch berechtigt sein, anzunehmen, dass die kurzwellige Kante von $K\beta_5$ des reinen

Elementes nicht so sehr von dieser Oxydation gestört wird, da die Oxydlinie stets gegen die Langwellenseite verschoben ist. Fig. 15 zeigt die Photometerkurven von $K\beta_5$ für V und V_2O_5. Aus dieser Figur geht deutlich hervor, dass die $K\beta_5$-Linie des »reinen» Elementes gegen die kurzen Wellen von einer Kante

Fig. 15. Das $K\beta$-Spektrum des »reinen» Vanadiums und des Oxyds V_2O_5.

begrenzt wird. Die Oxydlinie dagegen hat eine beinahe symmetrische Struktur, was auch zu erwarten war, da das Verhältnis hier ein ganz anderes als bei dem Metall ist.

In der folgenden Tabelle 64 stellen wir die Wellenlängenwerte der $K\beta_5$-Kurzwellenkanten (s. Tab. 59) und die der K_1-Kanten zusammen.

Tab. 64.

Metall	$K_I\beta_5$-Kante	K_1-Kante
(Cu)	1377.64	1377.65
Ni	1485.0	1485.0
Co	1604.9	1604.9
Fe	1740.0	1739.8
Mn	1892.6	1892.5
Cr	2066.2	2066.0
V	2264.4	2264.5
Ti	2492.1	2492.3

Dass diese beiden Kanten, wie die Theorie fordert, zusammenfallen, ist offenbar. Die Übereinstimmung hält sich überall befriedigend innerhalb der Fehlergrenzen.

Normale Energieniveauwerte. Bei Berechnung der Energiewerte der Röntgenniveaus pflegt man von einer gut gemessenen Absorptionskante auszugehen, indem man die dieser Kante entsprechende Wellenzahl als Mass für den Energiewert des entsprechenden inneren Niveaus gelten lässt. Mit diesem Grundwert werden alle anderen Niveaus des Atoms berechnet, unter alleiniger Verwendung der Energiewerte der verschiedenen Emissionslinien. SIEGBAHN (*63*) benutzte bei seiner Berechnung der normalen Energieniveauwerte der Elemente 50 Sn — 12 Mg die K-Kante als Basis. Ein Messfehler der K-Kante wird sich offenbar bei allen für das entsprechende Element berechneten Niveauwerten geltend machen. Wie unsere obige Vergleichung der Emissionslinien und der K-Kanten gezeigt hat, sind die älteren K-Kantenwerte mit recht grossen Fehlern behaftet. Es mag deshalb von Interesse sein, mit den neu erhaltenen genaueren Werten die Niveauwerte der Elemente 29 Cu — 19 K zu berechnen. In Tab. 65 findet man die solcherart berechneten Niveauwerte in ν/R ausgedrückt. Die benutzten Emissionslinien sind $K\alpha_1$, α_2, β_1 und β_5, Tab. 70, und Ll und α, von TYRÉN (*71*) gemessen.

Tab. 65.

Energieniveauwerte mit dem K-Niveau als Basis.

ν/R	K	K-Kα_2 L_{II}	K-Kα_1 L_{III}	K-Kα_1-Ll M_I	K-Kβ_1 $M_{II, III}$	K-Kβ_5 $M_{IV, V}$	K-Kα_1-Lα $M_{IV, V}$
29 Cu	661.47	70.20	68.74	9.05	5.58	0.31	0.24
28 Ni	613.64	64.13	62.86	8.21	4.94	0.21	0.17
27 Co	567.82	58.49	57.39	7.49	4.43	0.26	0.21
26 Fe	523.77	53.07	52.11	6.79	3.93	0.21	0.13
25 Mn	481.51	47.87	47.06	6.06	3.48	0.16	0.12
24 Cr	441.09	42.96	42.28	5.45	3.10	0.12	0.15
23 V	402.42	38.24	37.68	4.79	2.69	0.07	0.05
22 Ti	365.64	33.85	33.41	4.29	2.40		0.07
20 Ca	297.41	25.78	25.51	3.22	1.87		
19 K	265.71	21.86	21.64	2.51	1.33		

Die weissen Linien auf der Langwellenseite der K-Kante gewisser Oxyde. Schon 1924 fand COSTER (*11*) bei Untersuchung der Absorptionsspektren der Elemente Titan, Vanadium, Chrom und Mangan, dass bei höheren Sauerstoffverbindungen dieser Elemente eine deutliche weisse Linie auf der Langwellenseite der K-Kante auftrat. COSTER deutete diese weisse Linie als eine anomale Absorptionslinie. Weitere Untersuchungen von LINDH (*41*), CHAMBERLAIN (*10*), HENDRICKS und WYCKOFF (*27*) zeigten indessen, dass die langwellige Kante dieser Linie den innerhalb der Messfehler gleichen Wellenlängenwert wie die K-Kante des reinen Elementes ergab. LINDH schrieb deshalb diese Linie dem reinen Elemente zu. CHAMBERLAIN legte weitere Beweise dafür vor, dass dies denkbar sei, indem sie zeigte, dass sich die höheren Oxyde dieser Elemente bei Röntgenbestrahlung reduzieren liessen. Wenn sie z. B. eine verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung einer 2-stündigen Röntgenbestrahlung aussetzte, so entfärbte sich die Lösung vollständig.

Dank der bei unserer Untersuchung angewandten grossen Dispersion ergab sich die Möglichkeit, dieses Problem beträchtlich genauer zu studieren. Es zeigt sich nämlich, dass es durchaus nicht so einfach, wie oben skizziert wurde, sein dürfte. Studiert man die Photometerkurven in Fig. 10, so findet man, dass solche

weisse Linien für die Oxyde nicht nur oben genannter Elemente auftreten, und dass es in gewissen Fällen für ein und dieselbe Verbindung nicht nur eine, sondern mehrere Linien gibt. Ferner liessen nicht nur höhere Oxyde, sondern auch niedrigere solche Linien entstehen. Co_2O_3, FeO, Fe_2O_3 und MnO haben eine weisse Linie, MnO_2, $KMnO_4$, Cr_2O_3 und K_2CrO_4 haben zwei, V_2O_3 und V_2O_5 eine und TiO_2 drei. Wir geben eine Zusammenstellung der langwelligen Kanten dieser weissen Linien, die wir als K', K'', K''' bezeichnen, und der K-Kanten des dazugehörigen reinen Elementes, Tab. 66.

Tab. 66.

Metall	K_1	K_2	K_3	Oxyd	K'	K''	K'''
Co	1604.87	1602.71		Co_2O_3	1604.92		
Fe	1739.83	1738.02	1736.43	FeO	1739.55		
				Fe_2O_3	1739.4		
Mn	1892.54	1889.67		MnO	1892.36		
				MnO_2	1892.5	1891.4	
				$KMnO_4$		1891.52	1889.7
Cr	2065.95	2062.50		Cr_2O_3	2065.77	2064.67	
				K_2CrO_4		2064.80	2062.52
V	2264.45	2263.00	2259.52	V_2O_3	2262.92		
				V_2O_5	2262.47		
Ti	2492.27	2490.35	2487.2	TiO_2	2491.27	2490.11	2488.54

Einige Werte der Linienkanten und der Absorptionskanten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, doch ist die Übereinstimmung anderseits nicht durchweg hinreichend genau, um eine Identifikation der beiden Kantenarten zuzulassen. Besonders passt keine Kante der beiden kräftigsten weissen Linien, nämlich K'' für $KMnO_4$ und K_2CrO_4, mit irgendeiner K-Kante zusammen. Ferner geben die Vanadiumoxyde nur eine starke weisse Linie, während das Titanoxyd drei weniger hervortretende Linien ergibt, trotzdem sowohl Vanadium als Titan drei Absorptionskanten haben. Es scheint deshalb äusserst unwahrscheinlich, dass das Problem mit einer Reduzierung des Oxyds zum Metall erklärt werden könnte.

Das Problem muss vielleicht eher mit Rücksicht auf das Kristallgitter der absorbierenden Stoffe betrachtet werden. Versuche, die K-Absorptionskurve für Kupfer und Eisen theoretisch mit Ausgang von KRONIGS und BRILLOUINS Theorien zu berechnen, wurden 1939 von KURYLENKO (*35*) vorgenommen. Seine berechneten Kurven stimmen recht gut mit den experimentell bestimmten überein. Er hat auch eine Berechnung der K-Absorptionsgrenze für Fe in FeF_2 durchgeführt und dabei ein Absorptionsmaximum, d. h. eine weisse Linie, auf der Langwellenseite der Hauptkante erhalten.

Die sekundäre Feinstruktur. Die sekundäre Feinstruktur dieser Metalle ist von vielen Forschern untersucht und diskutiert worden, vor allem von COSTER und seinen Mitarbeitern. Für metallisches Kalium dürfte keine Feinstruktur früher publiziert worden sein, und ebensowenig sind eine Reihe Oxyde früher untersucht worden.

Wie schon HANAWALT (*24*) bemerkt hat, ergibt sich bei grosser Dispersion nicht viel Neues über diese Feinstruktur ausser in der Nähe der Kante. Die oftmals schwache Struktur erscheint statt dessen breit und diffus, weshalb die Messgenauigkeit durch eine allzugrosse Dispersion nicht erhöht werden dürfte.

In der Nähe der Kante treten einige neuen Details hervor. Das wird von einer Vergleichung unserer und der von COSTER und VELDKAMP (*14, 72*) gefundenen Werte gezeigt. COSTER und VELDKAMP haben die K-Absorptionsgrenze nicht aufgelöst, weshalb wir, um eine solche Vergleichung anstellen zu können, ihre *A* Volt-Werte um 5 Volt erhöhen müssen, was ungefähr die halbe Aufspaltung zwischen der K_1- und K_2-Kanten ist. Tab. 67 gibt diese Vergleichung wieder.

Diese feineren Einzelheiten der Feinstruktur stimmen auch mit jenen Resultaten überein, die BEEMAN und FRIEDMAN (*7*) für Fe bis Cu gefunden haben.

BEEMAN und FRIEDMAN haben mit Hilfe der Elektronentheorie der Metalle für Kupfer und Nickel gezeigt, dass das erste grosse Absorptionsmaximum — d. h. das erste grosse Minimum unserer Photometerkurven — das wir mit A bezeichnen, Elektronenübergängen vom K-Niveau zum 4p-Band in dem »leeren» Niveaubereich (s. S. 81) zuzuschreiben sein dürfte. Für die übrigen

Tab. 67.

Δ Volt von K_1	Cu		Ni		Co		Fe		Cr	
	Verfasser	Coster u. Veldkamp	Verfasser	Coster u. Veldkamp	Verfasser	Coster u. Veldkamp	Verfasser	Coster u. Veldkamp	Verfasser	Coster u. Veldkamp
Max.	20		20				24	25	25	24
Min.	25		25		23		27		29	
Max.	35	31	37	35	38	30	35		34	
Min.	47	45	47	49	49	50	45	49	39	
Max.	59	61	66	70	70	72	67	66	46	
Min.	91	87	97	98	94	99	83	83	53	49
Max.	115	113	127	128	128	131	94	94	66	69

Metalle ist das Material zu einer theoretischen Beweisführung nicht hinreichend, aber wir können mit Hilfe der experimentellen Resultate zeigen, dass es sich wahrscheinlich um den gleichen Übergang für die anderen Metalle bis Titan herunter handelt. Wenn wir die Energiedifferenz zwischen $K\beta_5$ und A berechnen, bekommen wir das in Tab. 68 angeführte Ergebnis

Tab. 68.

A-$K\beta_5$	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti
Volt	19.6	19.8	20.1	22.7	19.2	21.3	20.6	18.9

Diese Differenzen sind offenbar annähernd konstant, und da $K\beta_5$ den Übergang zu dem gleichen Niveau für alle Elemente repräsentiert, so dürfte dies auch mit A der Fall sein. Wir können auch zeigen, dass die Auffüllung der 3d-Schale mit Elektronen die Lage der unteren Grenze der leeren Niveaus sehr wenig beeinflusst, welche Grenze ja K_1 entspricht. Wir stellen deswegen die Energiedifferenz zwischen K_1 und A her, Tab. 69.

Tab. 69.

A-K_1	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	K
Volt	15.3	16.9	16.7	19.8	17.1	19.6	19.6	17.5	9.2	9 6

Für die Elemente Cu bis Ti ist diese Differenz annähernd konstant, während sie für Ca und K sich stark verändert, was sich daraus verständlich macht, dass hier die 3d-Schale von Elektronen unbesetzt ist. Man muss ein Augenmerk darauf haben, dass diese äusseren Niveaus, besonders das 4p-Band, auch von der Kristallstruktur beeinflusst werden. Jene Metalle in der obigen Tabelle, die ein kubisch raumzentriertes Gitter haben, nämlich Fe, Cr und V, zeigen fast exakt die gleiche Differenz.

Als eine allgemeine Übersicht der sekundären Feinstruktur und der Struktur in der Absorptionsgrenze geben wir eine graphische Darstellung, Fig. 16. Wir wählen für jedes Element die K_1-Kante des reinen Metalls als Ausgangspunkt und setzen längs der Abszisse die Energiedifferenzen in Elektronvolt ein. Die relative Lage der Absorption in Bezug auf die Emissionslinien wird dadurch veranschaulicht, dass $K\beta_1$ und $K\beta_5$ in die Figur mitaufgenommen wurden. Die langen Striche nach oben entsprechen Emissionslinien, die kurzen Striche nach oben den Schwärzungsmaxima der Feinstruktur, und die kurzen Striche nach unten den Schwärzungsminima. Linien mit Strichelung auf der rechten Seite entsprechen Absorptionskanten. Die jeweils längste der letztgenannten Linien entspricht der K_1-Kante.

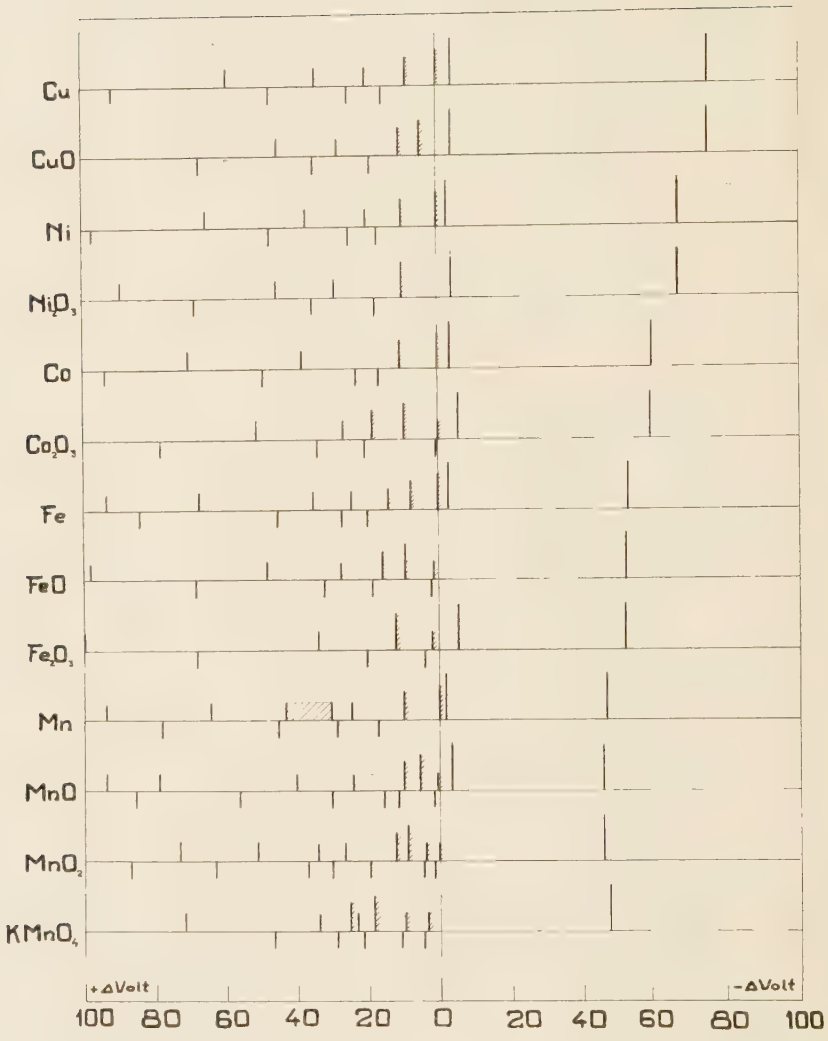

Fig. 16 a. Schematische Darstellung der K-Absorption und der $K\beta_{1,5}$-Linien der Elemente 29Cu—25Mn.

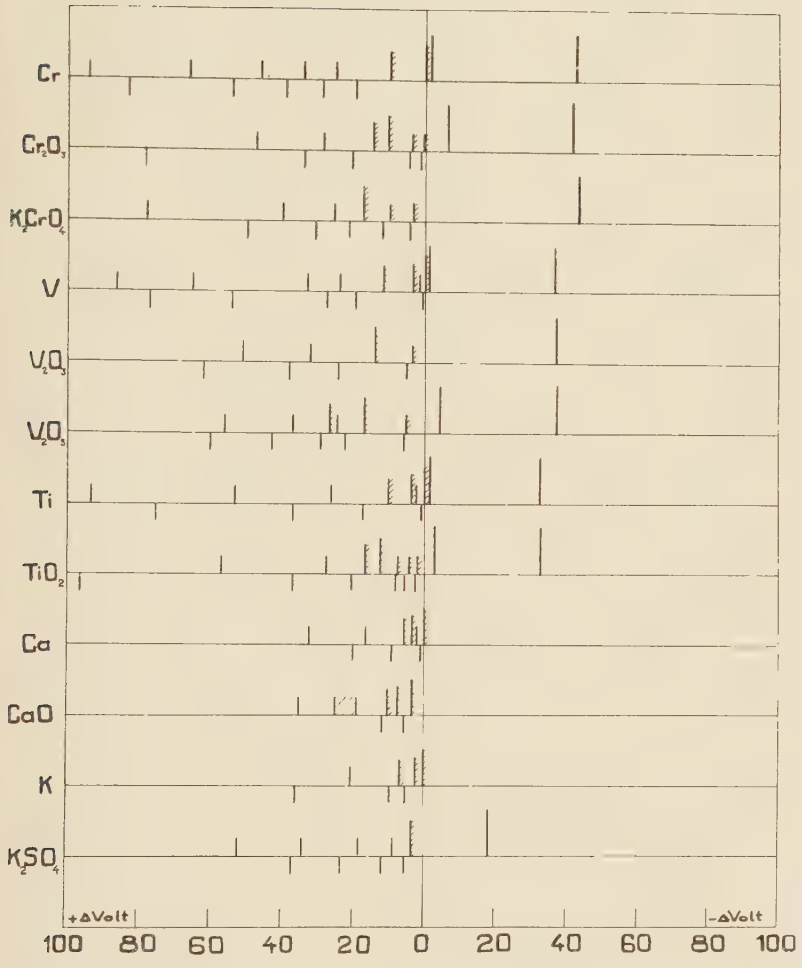

Fig. 16 b. Schematische Darstellung der K-Absorption und der $K\beta_{1,5}$-Linien der Elemente 24Cr—19K.

Die Wellenlängen der K-Emissionslinien und der K-Kanten. Die in dieser Arbeit untersuchten K-Emissionslinien sind wohl jene, die am allermeisten als Referenzlinien angewendet werden. Besonders durch die Messungen von BEARDEN und SHAW (*6*) sind sie mit grosser Genauigkeit bekannt und deshalb sehr geeignet zu diesem Zweck. Unsere Untersuchung hat jedoch gezeigt, dass eine Verschiebung der Linien auf Grund chemischer Bindung eintritt, und dass diese vielmals so gross ist, dass sie sich bei Präzisionsmessungen nicht übersehen lässt. Ausserdem wurde gezeigt, dass bei Primäraufnahmen leicht eine Oxydation der Metalle unterlaufen kann, wenn nicht das Vakuum sehr gut ist — als Röntgenvakuum kann es dabei völlig genügen —, während eine Reduzierung der Oxyde nicht beobachtet wurde. Es dürfte sich deswegen empfehlen, bei Benutzung dieser Linien Oxyde anstelle der Metalle als Strahlungsquellen zu verwenden. Nach genauer Bestimmung der Verschiebungen kann man mit Ausgang von den von BEARDEN und SHAW für das reine Element ermittelten Werten auch die Wellenlängenwerte für die Oxydlinien erhalten, Tab. 70. Ca $K\alpha_{1,2}$ in CaO sind von HAGLUND im Tubus gemessen, aber noch nicht veröffentlicht. Der Vollständigkeit wegen führen wir auch die Wellenlängenwerte der K-Kanten an.

Tab. 70.

Zusammenfassende Wellenlängentabelle der K-Diagrammlinien und der K-Kanten der Elemente 19 K—29 Cu.

λ X. E.		$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\beta_5$	K_1	K_2	K_3
29	Cu	[1]1541.22	[1]1537.40	[1]1389.37	[1]1378.28	1377.65	1376.29	
	CuO	1541.22	1537.40	1389.37		1376.93	1376.02	
28	Ni	[1]1658.34	[1]1654.51	[1]1497.06	[1]1485.53	1485.02	1483.25	
	Ni_2O_3	1658.34	1654.51	1497.06	1485.7	1483.25		
27	Co	[1]1789.16	[1]1785.30	[1]1617.48	[1]1605.58	1604.87	1602.71	
	Co_2O_3	1789.16	1785.30	1617.38	1606.1	1602.86	1601.08	
26	Fe	[1]1935.99	[1]1932.06	[1]1752.99	[1]1740.54	1739.83	1738.02	1736.43
	FeO	1935.99	1932.06	1752.91		1737.57	1735.98	
	Fe_2O_3	1935.99	1932.06	1752.82	1741.1	1736.87		
25	Mn	[1]2101.44	[1]2097.51	[1]1906.29	[1]1893.16	1892.54	1889 67	
	MnO	2101.45	2097.40	1906.01	1893.6	1890.96	1889.71	
	MnO_2	2101.54	2097.49	1906.01		1889.94	1888.71	
	$KMnO_4$	2101.63	2097.66	1906.50		1887.20	1885.3	
24	Cr	[1]2288.89	[1]2284.99	[1]2080.59	[1]2066.53	2065.95	2062.50	
	Cr_2O_3	2288.98	2285.00	2080.38	2068 1	2062.34	2060.87	
	K_2CrO_4	2289.25	2285.36	2080.94		2059.88		
23	V	[1]2502.24	[1]2498.42	[1]2279.72	[1]2264.85	2264.45	2263.00	2259.52
	V_2O_3	2502.31	2498.53	2279.87		2258.59		
	V_2O_5	2502.38	2498.69	2279.92	2266.2	2257.41	2253.4	
22	Ti	[1]2746.51	[1]2742.87	[1]2508.74	2493.0	2492.27	2490.35	2487.2
	TiO_2	2746.69	2743.29	2508.86	2493.8	2486.11	2483.80	
20	Ca	3354.81	3351.48			3063.97	3061.56	3059.65
	CaO	[2]3355.06	[2]3351.85			3061.36	3058.34	3056.3
19	K					3429.52	3427.3	3423.0
	K_2SO_4			3446.80		3426.50		

[1] Bearden und Shaw (*6*).

[2] Ph. Haglund (Tubusmessung 1940, nicht publiziert).

Zusammenfassung.

1. Ein Konkavkristallspektrograph, mit dem es möglich ist, kleine Verschiebungen von Emissionslinien und Wellenlängen von Absorptionsgrenzen genau zu messen, ist beschrieben.
2. Die K-Emissionslinien der Elemente 19K bis 29Cu (mit Ausnahme von 21Sc) sind mit dem reinen Element und Oxyden als Strahlungsquelle mit diesem Spektrographen und einem Vakuumspektrographen untersucht. Die durch chemische Bindung verursachten Verschiebungen der Linien sind genau gemessen. Es zeigt sich, dass diese Verschiebungen den für die Elemente in der dritten Horizontalreihe des periodischen Systems gefundenen Regeln nicht folgen.
3. Die K-Absorptionsgrenzen und die Struktur in ihrer Nähe für die gleichen Elemente und ihre Oxyde sind gemessen. Für die meisten untersuchten Absorptionsgrenzen sind mehrere K-Kanten gefunden. Es wird gezeigt, dass die Wellenlängenwerte der K_1-Kanten genauer sein dürften als die Werte der meisten früheren Messungen.
4. Bei Benutzung von Primärerregung kann Oxydierung der Metalle eintreten, welche eine Verschiebung der Linien zur Folge haben kann. Bei Anwendung der K-Emissionslinien dieser Elemente als Referenzlinien scheint es darum sicherer, die stabilen Oxyde als Strahlungsquelle anzuwenden.
5. Eine Vergleichung der K_1-Kante mit $K\beta_5$ zeigt, dass der Wellenlängenwert der kurzwelligen Kante dieser Linie und der Wellenlängenwert der K_1-Kante übereinstimmen, wie es die Theorie der Metalle fordert.
6. Auf der Langwellenseite der K-Kante ergaben sich für viele Oxyde weisse Linien, in bedeutend grösserer Ausdehnung als man früher beobachtet hatte. Die Theorie, dass diese von einer Reduktion des Oxydes stammen sollen, dürfte nicht haltbar sein.
7. Eine Anzahl neuer Einzelheiten hat sich in der sekundären Feinstruktur der Absorptionsgrenzen gezeigt.

Litteraturverzeichnis.

1. Alexander, E. und A. Faessler, ZS. f. Phys. *68,* 260, 1931.
2. Alston, N. A. und J. West, ZS. f. Krist. *69,* 149, 1929.
3. Aoyama, S. und T. Fukoroi, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. *28,* 410, 1940.
4. Barnes, A. H., Phys. Rev. *44,* 141, 1933.
5. Barton, V. P. und G. A. Lindsay, Phys. Rev. *41,* 391, 1932.
6. Bearden, J. A. und C. H. Shaw, Phys. Rev. *48,* 18, 1935.
7. Beeman, W. W. und H. Friedman, Phys. Rev. *56,* 392, 1939.
8. Bäcklin, E., ZS. f. Phys. *33,* 547, 1925.
9. » , ZS. f. Instr.-kunde *47,* 373, 1927.
10. Chamberlain, K., Phys. Rev. *26,* 525, 1925.
11. Coster, D., ZS. f. Phys. *25,* 83, 1924.
12. » und M. Wolf, Nature *124,* 652, 1929.
13. » » J. Veldkamp, ZS. f. Phys. *70,* 306, 1931.
14. » » » , ZS. f. Phys. *74,* 191, 1932.
15. » » G. H. Klamer, Physica *1,* 145, 1933.
16. » » H. Levi, Physica *6,* 44, 1939.
17. Dolejšek, V. und K. Pestrecov, C. R. Acad. Sci. Paris *188,* 164, 1929.
18. Druyvesteyn, M. J., ZS. f. Phys. *43,* 707, 1927.
19. Elg, S., ZS. f. Phys. *101,* 113, 1936.
20. » , ZS. f. Phys. *106,* 315, 1937.
21. Eriksson, S., ZS. f. Phys. *48,* 360, 1928.
22. Friesen, S. v., ZS. f. Phys. *58,* 781, 1929.
23. Fröhlich, H., Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1936.
24. Hanawalt, J. D., ZS. f. Phys. *70,* 293, 1931.
25. Hayasi, T., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. *25,* 1, 1935.
26. » , Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. *25,* 598, 606, 661 u. 785, 1936.
27. Hendricks, S. B. und R. W. G. Wyckoff, J. phys. Chem. *31,* 703, 1927.
28. Hirsh Jr, F. R. und J. W. M. DuMond, Phys. Rev. *54,* 789, 1938.
29. Ingelstam, E., Dissertation Uppsala 1937.
30. » , Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *27B,* N:o 4, 1939.
31. Johann, H. H., ZS. f. Phys. *69,* 185, 1931.
32. Johnson, N. G., Dissertation Lund 1939.
33. Jönsson, E., Dissertation Uppsala 1928.
34. Kievit, B. und G. A. Lindsay, Phys. Rev. *36,* 648, 1930.
35. Kurylenko, C., Dissertation Paris 1939.
36. Lang, K., Ann. der Phys. *75,* 489, 1924.
37. Larsson, A., Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *19A,* N:o 14, 1925.

38. Larsson, A., Phil. Mag. *3,* 1136, 1927.
39. » , Dissertation Uppsala 1929.
40. Lindh, A. E., Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *18,* N:o 14, 12, 1924.
41. » , ZS. f. Phys. *31,* 210, 1925.
42. » , ZS. f. Phys. *63,* 106, 1930.
43. » und O. Lundquist, Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *18,* N:o 14, 3, 1924.
44. Lindsay, G. A., ZS. f. Phys. *71,* 735, 1931.
45. » und G. D. van Dyke, Phys. Rev. *28,* 613, 1926.
46. » » H. R. Vorhees, Phil. Mag. *6,* 910, 1928.
47. Lundquist, O., ZS. f. Phys. *33,* 901, 1925.
48. McDonald, J. C., Phys. Rev. *50,* 694 u. 782, 1936.
49. Moseley, H. G. J., Phil. Mag. *26,* 1024, 1913.
50. Obert, L. und J. A. Bearden, Phys. Rev. *54,* 1000, 1938.
51. Okuno, G., Proc. Phys. Math. Soc. of Jap. *18,* 306, 1936.
52. Ortner, G., Wien Ber. *136,* 369, 1927
53. Parratt, L. G., Phys. Rev. *44,* 695, 1933.
54. » , Phys. Rev. *50,* 1, 1936.
55. Privault, M., Ann. de Phys. *5,* 280, 1936.
56. Roseberry, H. H., und J. A. Bearden, Phys. Rev. *50,* 204, 1936.
57. Sandström, A. E., ZS. f. Phys. *65,* 632, 1930.
58. » , ZS. f. Phys. *84,* 541, 1933.
59. » , Dissertation Uppsala 1935.
60. Sanner, V. H., ZS. f. Phys. *94,* 523, 1935.
61. » , ZS. f. Phys. *112,* 430, 1939.
62. Siegbahn, M., Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *21A,* N:o 21, 1929.
63. » , Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin 1931.
64. » und V. Dolejšek, ZS. f. Phys. *10,* 159, 1922.
65. Sjoerdsma, W., Physica *4,* 29, 1937.
66. Skinner, H. W. B., Rep. on Progr. in Phys. V, 1938.
67. Tanaka, S. und G. Okuno, Jap. Journ. of Phys. *9,* 75, 1934, und *10,* 1 u. 45, 1935.
68. » » » , Proc. Phys. Math. Soc. of Jap. *17,* 540, 1935.
69. Tazaki, H., Journ. Sci. Hiroshima Univ. *3,* 321, 1933.
70. » , Journ. Sci. Hiroshima Univ. *4,* 185, 1934.
71. Tyrén, F., Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *25A,* N:o 32, 1937.
72. Veldkamp, J., ZS. f. Phys. *77,* 250, 1932.
73. Wennerlöf, I., Ark. f. Mat. Astr. o. Fys. *22A,* N:o 8, 1930.
74. Wetterblad, T., ZS. f. Phys. *49,* 670, 1928.
75. Yoshida, S., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. *20,* 298, 1933.
76. Åse, E., Nicht publiziert, referiert in Siegbahn (*63*).